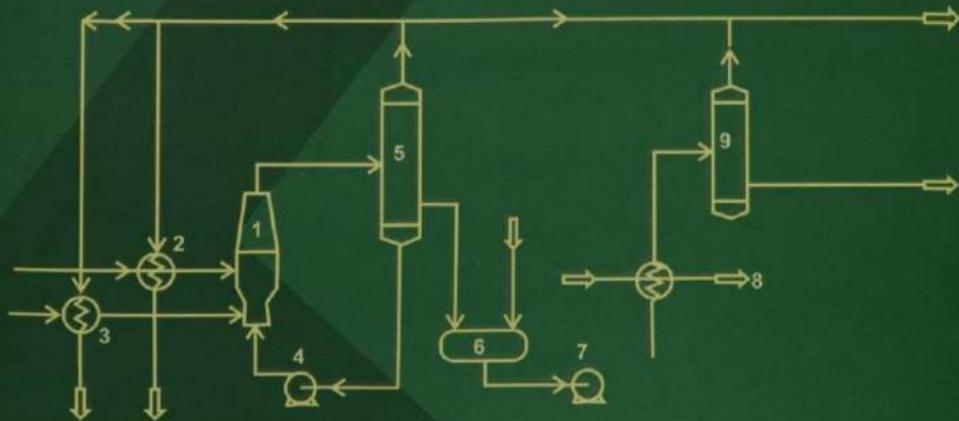


NGUYỄN HOA TOÀN

PHÂN BÓN HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

NGUYỄN HOA TOÀN

PHÂN BÓN HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÀ NỘI - 2011

LỜI NÓI ĐẦU

Tài liệu này được biên soạn trên cơ sở một phần của Giáo trình "Công nghệ Phân bón hoá học và muối khoáng", dành cho sinh viên đi sâu vào chuyên ngành hept, ngành công nghệ hoá học vô cơ.

Cũng như công nghệ các hợp chất hoá học vô cơ, có những nguyên lý chung của công nghệ. Cơ chế của phản ứng hệ dị pha, hệ đồng nhất (lĩnh vực động học các quá trình hoá học), vấn đề kết tinh và xử lý bề mặt (xử lý bằng nhiệt động)...

Những nguyên lý này được tách ra thành một giáo trình kỹ thuật cơ sở. Do đó không trình bày ở đây nữa; chỉ đi sâu trình bày cơ sở hoá lý của quá trình sản xuất cụ thể. Tài liệu có thể dùng để tham khảo cho các cán bộ kỹ thuật; quản lý thuộc lĩnh vực liên quan, các sinh viên bậc đại học và sau đại học.

Về mặt danh pháp hoá học, về cơ bản sử dụng danh pháp được "tạm" quy định theo "Từ điển Bách Khoa Việt Nam". Tuy vậy một số tên gọi đã quá quen thuộc như Đạm, Lân... chúng tôi vẫn sử dụng theo thói quen này để bạn đọc tiện theo dõi.

Tài liệu không tránh khỏi những thiếu sót. Mong được bạn đọc góp ý để chỉnh sửa hoàn thiện hơn cho những lần tái bản sau.

Tác giả

Phân I
MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

MỞ ĐẦU

Phân bón là một loại vật liệu tự nhiên hoặc tổng hợp, dùng đơn lẻ hoặc ở dạng hỗn hợp, đưa vào đất nhằm làm giàu đất - cung cấp những nguyên tố dinh dưỡng giúp cho sự tăng trưởng của cây trồng. Có phân súc vật, xác cây cỏ và phân hoá học (còn gọi là phân khoáng). Ở đây chỉ bàn đến phân hoá học, ý nói loại vật liệu - sản phẩm của quá trình chế biến công nghiệp nhằm mục đích làm phân bón. Theo ISO còn gọi là phân vô cơ (khoáng).

Có nhiều nguyên tố cần thiết cho sự sinh trưởng của cây trồng. Thường gặp, cây cối bao gồm 9 nguyên tố với một lượng lớn.

Thứ nhất, 3 nguyên tố H, O, C: cây cối lấy từ không khí và nước, không coi là nguyên tố dinh dưỡng trong danh mục các chất lấy từ công nghiệp.

Loại thứ hai: Các nguyên tố S, Ca, Mg vốn sẵn có trong đất với một lượng phong phú (tuy cũng có một số trường hợp ngoại lệ).

Người ta có bổ sung hợp chất Ca vào đất, song với vai trò của chất cải tạo đất - thường không xếp vào diện phân bón.

Loại thứ ba: Ba nguyên tố dinh dưỡng chủ yếu là N, P, K.

Ngoài ra tuỳ loại đất, tuỳ loại cây trồng cần cung cấp các nguyên tố vi lượng khác như Bô, Cu, Mn, Mo, Zn... cũng có một số trường hợp đặc biệt, cần bổ sung các nguyên tố Fe, Co, Si, Na, v.v...

Tài liệu này giới thiệu công nghệ sản xuất 3 loại phân bón hoá học chủ yếu N-P-K ở dạng riêng lẻ, dạng phức hợp và dạng phân trộn cơ học; ngoài ra cũng đề cập tới một số nguyên tố vi lượng và các ngành công nghiệp liên quan.

Tuy các nguyên tố ghi trên được coi là nguyên tố cần thiết cho cây trồng song thực tế cây trồng chỉ có thể hấp phụ các nguyên tố này ở các dạng hợp chất.

Ví dụ: Bảng dưới đây thống kê dạng hợp chất ấy:

Nguyên tố	Dạng hấp thụ được
Ni tơ (N)	NH_4^+ , NO_3^-
Photpho (P)	HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-
Kali (K)	K^+
Canxi (Ca)	Ca^{2+}
Magie (Mg)	Mg^{2+}
Sunfua (S)	HSO_4^- , SO_4^{2-}
Bo (B)	H_3BO_3 , H_2BO_3^-
Đồng (Cu)	Cu^{2+} , Cu(OH)^-
Mangan (Mn)	Mn^{2+}
Molybden (Mo)	MoO_4^{2-} , HMnO_4^-
Kẽm (Zn)	Zn^{2+}
Coban (Co)	Co^{2+}
Sắt (Fe)	Fe^{2+} , Fe(OH)_2^-

Cũng vì vậy, để đánh giá hàm lượng các nguyên tố dinh dưỡng trong phân bón, với nhiều nguyên tố, người ta đánh giá hàm lượng hợp chất. Ví dụ N, P ở dạng P_2O_5 ; K ở dạng K_2O ; Ca ở dạng CaO ; Mg ở dạng MgO .

Đặc biệt với N, P, K phần lớn đều dùng các dạng hợp chất đó.

Ví dụ: Phân đa nguyên tố dinh dưỡng 18-46-0 tương ứng cứ 100 kg phân bón có 18% (18 kg) N, 46% P_2O_5 (46 kg), 0% (0 kg) K_2O .

Phân 12-6-22-2MgO cứ 100 kg phân gồm 12% (12 kg) N, 6% (6 kg) P_2O_5 , 22% (22 kg) K_2O ngoài ra còn đưa thêm 2% (2 kg) MgO.

Phân bón có thể sản xuất dưới nhiều dạng sản phẩm khác nhau. Trong tài liệu này sử dụng các từ hoặc các cụm từ sau đây để chỉ các dạng sản phẩm này và các sản phẩm liên quan đến thổ nhưỡng và cây trồng.

Phân hoá học: Dùng định nghĩa của ISO: loại phân bón trong đó các nguyên tố dinh dưỡng kết hợp dưới dạng muối vô cơ, sản xuất bằng các phương pháp công nghiệp: hoá học hoặc cơ học.

Chất cải tạo đất: những chất / vật liệu đưa vào đất nhằm thay đổi tính chất hoặc vật lý, hoặc hoá học, hoặc sinh học của đất theo yêu cầu.

Chất cải tạo độ pH của đất: chỉ hoặc Ca, hoặc Mg, hoặc cả hai ở dưới dạng hợp chất vô cơ: hydroxit, oxit hoặc cacbonnat (HCO_3^-) dùng để điều chỉnh độ chua (pH) của đất.

Phân phức hợp: loại phân bón gồm hợp chất hoá học - hoặc gọi là hợp chất đồng nhất của hai hoặc nhiều nguyên tố dinh dưỡng (N, P, K) hoặc kèm theo các nguyên tố vi lượng.

Phân tròn: loại phân bón hình thành từ quá trình trộn cơ học các loại phân đơn, hoặc nhiều nguyên tố dinh dưỡng - thực tế không phải là một hợp chất hoá học, không đồng nhất (hoặc mỗi hợp chất là một pha riêng lẻ).

Phân lỏng: loại phân ở dạng dung dịch đồng nhất (ví dụ NH_4OH), hoặc lỏng (NH_3 lỏng).

Phân huyền phù: phân gồm 2 pha rắn - lỏng, pha rắn phân tán trong pha lỏng hình thành một dung dịch huyền phù.

Phân N.PK, PK, NP: chỉ phân bón hoặc ở dạng phức hợp, hoặc ở dạng phân tròn bao gồm các nguyên tố dinh dưỡng tương ứng.

Trên thị trường quốc tế thường gọi tắt tên các loại phân bón bằng chữ cái đứng đầu các hợp chất cơ bản trong phân bón. Một số ví dụ ghi trong bảng sau:

Viết tắt	Tên phân bón	Hàm lượng nguyên tố dinh dưỡng
AN	Amoni nitrat	33 - 34% N
APS	Amoni photphat sunfat	16 - 20-0
APP	Dung dịch amoni poliphophat	10-34-0
AS	Amoni sunfat	21% N
CMP	Phân lân nung chảy (canxi photphat mangie nung chảy)	0-19-0, 15MgO
DAP	Diamon photphat	18-46-0
KCl	Kali clorua	60 - 62% K ₂ O
MAP	Monoamoni photphat	10-50-0 đến 11-55-0
PCP	Phân lân kết tủa	30 - 42% P ₂ O ₅
SSP	Supe photphat đơn	16 - 22% P ₂ O ₅
TSP	Supe photphat kép	44 - 48% P ₂ O ₅
Urea	Urê	45 - 46% N
UAN	Dung dịch urê. Amoni nitrat	23% - 32% N

TÍNH CHẤT VẬT LÝ, HÓA HỌC CỦA PHÂN BÓN

Chất lượng của phân bón hoá học không chỉ quyết định bởi thành phần hoá học - bao gồm hàm lượng nguyên tố dinh dưỡng, dạng hợp chất của các nguyên tố dinh dưỡng ấy, không kể tính phù hợp của tỉ lệ các nguyên tố dinh dưỡng đối với từng loại cây trồng, từng loại đất mà tính chất vật lý cũng rất quan trọng, ảnh hưởng tới hiệu quả của phân bón, đặc biệt trong tăng trĩu, vận chuyển, sử dụng.

Trong giai đoạn hội nhập với kinh tế thế giới - chất lượng phân bón (cả hoá học lẫn vật lý) cần quan tâm tới những tiêu chí chung của thế giới, của miền, trong sản xuất và kinh doanh phân bón.

Những thông số quan trọng bao gồm:

1. Kích thước hạt, hoặc phân bón kích thước hạt

Về mặt nông hoá, kích thước ảnh hưởng trực tiếp tới tốc độ hoà tan của phân trong nước ngâm trong đất, phân chậm tan thường đòi hỏi hạt có kích thước lớn hơn, loại bột photphorit đưa trực tiếp vào đất, cần có kích thước dưới 150 µm, nhằm nhanh nâng cao hiệu quả. Cũng như vậy với một số phân chậm tan như phân lân nung chảy, xi thomas, vôi bột, bột đá vôi hoặc dolomit... hoặc với phân trung lượng, phân vi lượng.

Những loại phân kích thước quá mịn, dễ kết khối, đặc biệt với loại các hợp chất hóa nước, vận chuyển khó khăn: bụi, tốn thất...

Ở Mỹ quy định kích thước hạt phân bón trong miền từ 1 đến 3,35 mm; một số nước Châu Âu và Nhật Bản thường trong miền từ 2 - 4 mm.

Hiện chủ yếu dựa vào thí nghiệm trên cọc sàng tiêu chuẩn với một quy định rõ ràng về cấu trúc bộ sàng và quy trình thí nghiệm. Ví dụ tiêu chuẩn ISO.565 (chi tiết tiêu chuẩn có thể tìm trong các "Sổ tay kỹ thuật").

2. Khối lượng riêng

Chỉ khối lượng trên đơn vị thể tích phân bón.

Có hai chỉ số:

- Khối lượng riêng chất đóng: Chỉ khối lượng phân bón trên đơn vị thể tích của đống phân bón (bao gồm cả thể tích tự do trong đống). Theo ISO, có một loạt cách xác định khối lượng riêng này cho các loại.

Ví dụ: ISO-3944 - khối lượng không chặt (hình 1.1);

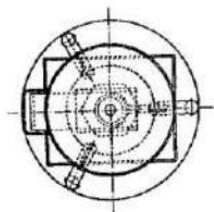
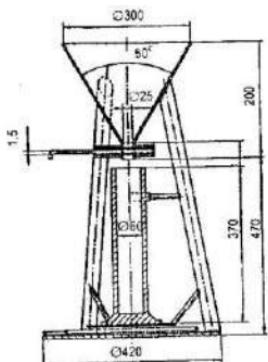
ISO-5311 - khối lượng chặt - có nhồi chặt nhờ cơ cấu cam (hình 1.2);

ISO-7837 - cho các loại hạt không lèn chặt (hình 1.3);

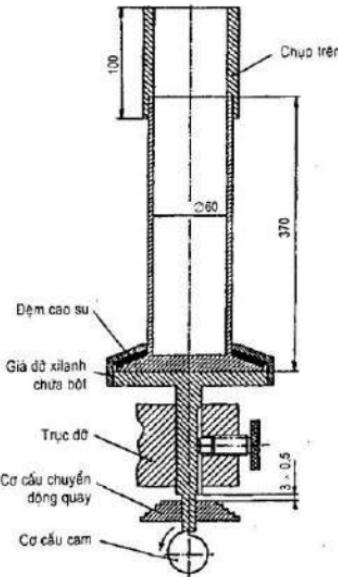
hoặc theo TVA, do bảng khối lượng trên hộp vuông ($0,0283 \text{ m}^3$), mỗi cạnh 30,48 cm (hình 1.4).

- Khối lượng riêng hạt: chỉ khối lượng trên đơn vị thể tích hạt - bao gồm cả thể tích tự do (thường coi như dạng mao quản) trong hạt. Xác định bằng thể tích thuỷ ngân bị chiếm chỗ, ứng với đơn vị khối lượng phân ngâm trong đó (xem hình 1.5).

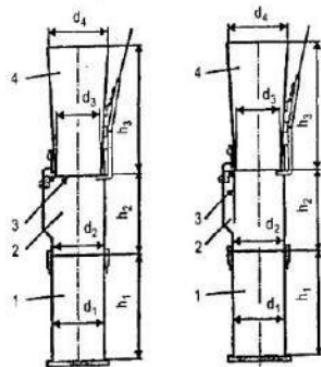
- Khối lượng riêng thực: chỉ khối lượng riêng tính bỏ qua thể tích tự do trong mao quản lân giữa các hạt.



Hình 1.1. Thiết bị xác định khối lượng không chất ISO-3944.

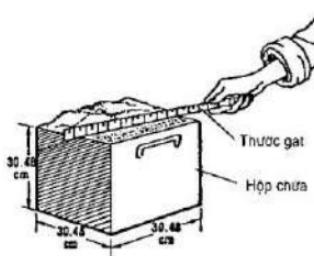


Hình 1.2. Thiết bị xác định khối lượng chất ISO-5311.

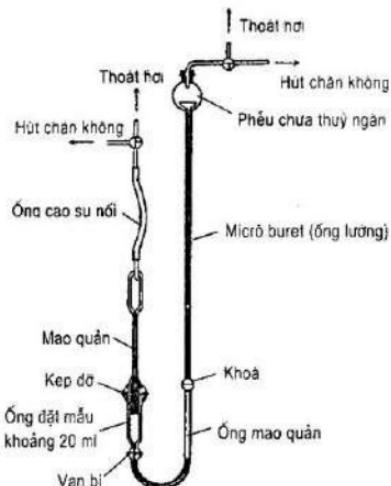


- 1) Ống đo: đường kính trong ống đo $d_1 = 7 \pm 1$ mm
chiều cao ống h_1 : theo dung lượng $1.000 \pm 5 \text{ cm}^3$
- 2) Đoạn chuyển tiếp $d_2 = 87 \pm 1$ mm
 $h_2 = 135 \pm 1$ mm
- 3) Đoạn nối
- 4) Phễu: miệng dưới $d_3 = 79 \pm 1$ mm
cao $h_3 = 199 \pm 1$ mm
miệng trên $d_4 = 99 \pm 1$ mm

Hình 1.3. Đo khối lượng hạt ISO-7837.



Hình 1.4. Đo khối lượng
đồng hạt theo TVA.



Hình 1.5. Thiết bị xác định
khối lượng riêng hạt.

Bảng sau giới thiệu khối lượng riêng chất đồng và một số loại phân thường gặp.

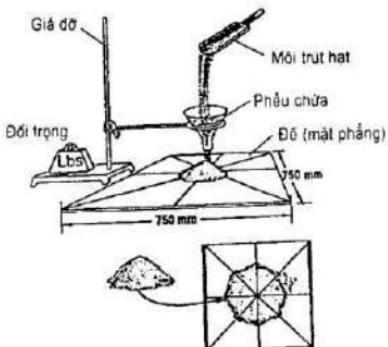
Loại phân	Tỷ lệ NPK	Khối lượng riêng chất đồng, kg/m ³	
		Không chật	Chật do gõ trên tang ống hoặc cơ cấu rung cam
(NH ₄)NO ₃ kết tinh	34-0-0	850 - 975	900 - 1025
(NH ₄) ₂ SO ₄	21-0-0	1000 - 1100	1100 - 1200
DAP tạo hạt	18-46-0	785 - 1040	850 - 1100
MAP tạo hạt	11-55-0	900 - 1100	1000 - 1200
Supe photphat kép tạo hạt	0-46-0	950 - 1200	
Supe photphat đơn	16 - 20% P ₂ O ₅	900 - 1200	
Bột photphat	26 - 35% P ₂ O ₅	1200 - 1600	1400 - 1800
KCl hạt	0-0-60	950 - 1200	1000 - 1200
KCl tiêu chuẩn	0-0-60	1075 - 1200	1150 - 1300

3. Góc dừng

Một số nước quan tâm đến thông số này. Theo ISO góc dừng là góc của đồng bột hình côn, hình thành do đổ mẫu lên mặt phẳng chuẩn trong điều kiện nhất định.

Hình 1.6 giới thiệu một phương pháp đo theo ISO-8398 góc dừng có ý nghĩa đối với việc thiết kế kho, thiết bị chứa.

Máu đưa qua phễu, đổ lên mặt phẳng, xác định đường kính và chiều cao của đống vật liệu. Thường góc này có giá trị trong miền $25^\circ - 40^\circ$ tuỳ cấu trúc hạt phân bón và đặc tính hình học, độ ẩm của hạt...



Hình 1.6. Đo góc dừng theo ISO 8398.

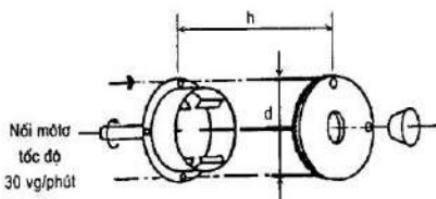
Có thể tham khảo một số số liệu thí nghiệm sau:

Loại phân	Tỷ lệ NPK	Góc dừng (độ)	Cường độ nén hạt $\phi 2,36 - 2,80$ mm, kg/hạt
Urê kết tinh	46-0-0	27 - 28	0,8 - 1,2
Urê hạt	46-0-0	34 - 38	1,5 - 3,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hạt	21-0-0	36 - 38	1,5 - 2,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kết tinh	21-0-0	29 - 36	
NH_4NO_3 kết tinh	34-0-0	29 - 38	1,2 - 1,7
DAP hạt	18-46-0	27 - 37	3,0 - 6,0
MAP hạt	11-55-0	28 - 37	2,0 - 3,0
Supe photphat kép	0-46-0	28 - 35	4,5 - 8,0
KCl hạt	0-0-60	32 - 41	3,0 - 5,0

4. Độ cứng của hạt, thường có 3 dạng thông số

Cường độ nén: Tương ứng với lực tối thiểu để làm vỡ (hạt).

Cường độ chống mài mòn: Hoặc thí nghiệm trên trống quay có quy cách nhất định (hình 1.7) hoặc qua loại sàng; xác định tỷ lệ % chuyển thành hạt nhỏ hoặc hạt bụi trong quá trình ma sát giữa hạt - hạt và hạt - thành thiết bị thí nghiệm.



Hình 1.7. Trống quay đường kính $d = 6$ cm; chiều cao trống quay $h = 19$ cm; cửa mở ở thành ống rộng 5 cm.

Cường độ chống lèn chặt: chỉ phản hạt bị vỡ sau khi dò từ một chiều cao nhất định xuống một đĩa thép.

5. Độ hút ẩm

Chỉ đặc tính hấp phụ hơi nước của phân bón trong một điều kiện xác định.

Xác định thông số này qua:

Độ ẩm tối hạn tương đối (Critical Relative Humidity CRH) bằng độ ẩm tương đối của không khí trước khi xảy ra hiện tượng phân bón hút ẩm so với giá trị của độ ẩm tương đối của không khí sau khi phân bón đã hấp phụ hơi nước đến cân bằng, ở một nhiệt độ nhất định.

Hoặc CRH ở một nhiệt độ nhất định bằng độ ẩm của không khí ở trạng thái cân bằng với dung dịch muối bão hòa (thể hiện qua áp suất riêng phần của hơi nước trên dung dịch bão hòa muối P_e) so với nước nguyên chất ở cùng nhiệt độ (thể hiện qua áp suất hơi nước bão hòa trên nước nguyên chất P^*)

$$h = CRH = \frac{P_e}{P^*} \times 100$$

giá trị độ hút ẩm phụ thuộc vào thành phần hóa học của phân bón, bề mặt riêng của tinh thể...

6. Tính kết khối

Chi sự kết chặt thành một khối vững chắc từ những hạt phân rời.

(Chi tiết về kết khối, nguyên nhân, các yếu tố ảnh hưởng và cách phòng ngừa đã được nhóm tác giả trình bày trong sách “Đóng gói hóa học và thiết bị phản ứng trong công nghiệp hóa học NXB KH-KT 2004).

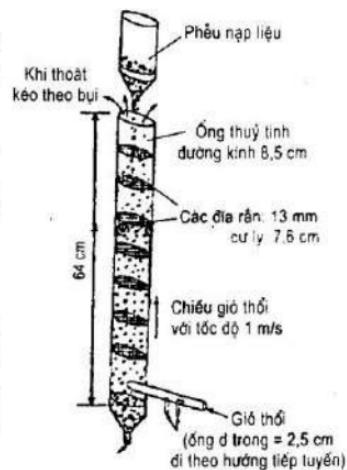
Cũng có thể xác định tính kết khối qua biến dạng trong lưu kho ở một điều kiện nhiệt độ xác định.

Cũng có thể áp dụng phương pháp quy mô nhỏ, bằng cách đặt 1800 cm^3 bột phân bón trong một hộp, dưới một áp suất gây nén bởi một trọng lực chuẩn, ở nhiệt độ xác định trong một thời gian nhất định.

7. Hàm lượng bụi

Chủ yếu thể hiện phần phân bón còn ở dạng bột. Thí nghiệm bằng cách thổi một dòng không khí đi ngược chiều với dòng rắn trong một tháp với một tốc độ xác định. Hình 1.8 giới thiệu một thiết bị chuẩn loại đó.

Đó là những tính chất vật lý mà thị trường thường quan tâm nhất.



Hình 1.8. Thiết bị đo độ vỡ thành bụi.

VĂN ĐỀ TẠO HẠT TRONG CHẾ TẠO PHÂN BÓN

Nguyên liệu đưa vào quá trình chế biến các loại phân khoáng nói riêng, các loại muối và cơ nói chung; sản phẩm cuối cùng... hầu hết đều ở dạng hạt mịn, thậm chí có thể tới 0.1 µm. Xử lý bề mặt cực kỳ quan trọng. Tao hạt là một phương án thông dụng nhất nhằm cải thiện tính chất bề mặt của phân bón - muối khoáng. Chống hút ẩm, chảy rữa, kết khối, điều chỉnh tốc độ hòa tan trong nước trong chế tạo phân lân, đạm... chậm tan.

Liên quan đến nguyên công này, cần đề cập đến những vấn đề sau:

1. Phân bố kích thước các hạt trong một khối lượng hạt nhất định

Do hình dạng hạt bột rắn rất không đồng nhất, dạng tinh thể cũng khác nhau. Để xác định cho kích thước hạt, có thể dùng nhiều thông số: hoặc coi như hạt cầu có đường kính bằng cự ly dài nhất của hạt gọi là cự ly dài; cũng có thể dùng cự ly ngắn nhất - đường kính ngắn nhất; hoặc đường kính định hướng - đặt bột trên kính hiển vi điện tử, đo độ dài hạt theo cùng một chiều nhất định; hoặc theo đường kính vòng tròn ngoại tiếp; hoặc theo đường kính giả định: giả thiết đường kính hạt bằng đường kính của một hình cầu hoặc có cùng thể tích hạt, hoặc có bề mặt ngoài bằng bề mặt ngoài của hạt; hoặc đường kính hạt hữu hiệu - tính qua xác định tốc độ lắng chìm trong dung dịch thích hợp theo định luật sa lắng của Stoke.

Với một hệ có những hạt đường kính khác nhau d_1, d_2, \dots, d_n và tỷ lệ % số hạt có đường kính đó n_1, n_2, \dots, n_n so với tổng số hạt; có thể tính đường kính bình quân qua các phương pháp tuỳ nhu cầu tính toán.

$$\text{Hoặc bình quân số học: } d_{\text{bq}} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n}$$

$$\text{Hoặc bình quân hình học: } d_{\text{bq}} = \sqrt[n]{d_1 \cdot d_2 \cdots d_n}$$

$$\text{hoặc: } \text{lg} d_{\text{bq}} = \frac{\sum n_i \lg d_i}{\sum n}$$

$$\text{Hoặc bình quân đường kính tính theo bề mặt: } d_{\text{bq}} = \sqrt{\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n}}$$

$$\text{Hoặc theo bình quân thể tích: } d_{\text{bq}} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n}}$$

$$\text{Hoặc theo bình quân thể tích riêng: } d_{\text{bq}} = \frac{\sum n d^3}{\sum n d^2}$$

Cũng có thể lập một hàm phân bố các đường kính $h(d)$, từ hàm đó xác định giá trị bình quân của phương trình này.

Trong công nghiệp, với kích cỡ thường gấp đôi với các loại bột trong công nghệ chế tạo muối và cơ và phân bón, người ta có thể dùng các phương pháp sau để xác định độ hạt của hạt.

1.1. Phương pháp thí nghiệm qua sàng tiêu chuẩn - với các hạt trên 40 µm.

1.2. Với những loại hạt mịn dưới khả năng xác định bằng sàng tiêu chuẩn, có kích thước nhỏ hơn chiều dài của sóng ánh sáng có thể đo bằng kính hiển vi điện tử đường kính định hướng của hạt, sau đó dùng phương pháp thống kê xử lý số liệu.

1.3. Phương pháp sa lảng - thường dùng cho hạt cỡ 3 - 250 µm.

Áp dụng phương trình Stoke tính tốc độ sa lảng:

$$v = \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)g}{18\eta}$$

trong đó: v - vận tốc sa lảng (m/s);

d - đường kính bình quân (m);

ρ_1 - khối lượng riêng hạt rắn (mg/m³);

ρ_2 - khối lượng riêng pha phân tán (mg/m³);

g - giá trị trọng trường (m/s²);

η - độ nhớt của pha phân tán (N.s/m²).

1.4. Một số thiết bị hiện đại, dựa vào sự thay đổi độ dẫn điện của dung dịch huyền phù rắn lỏng, thay đổi theo kích thước hạt khi đưa qua một lỗ nhỏ thắt dòng, để xác định giá trị này.

Để đặc trưng cho thể rắn còn dùng một loại thông số khác như bề mặt riêng, khối lượng chất đóng, hệ số khe hở... Vấn đề này đã đề cập khá nhiều trong tài liệu về thiết bị phản ứng trong công nghiệp hóa học. Đặc biệt bề mặt riêng của hạt với hạt mịn, hiện tượng bề mặt như: khả năng phản ứng, khả năng hấp thụ, hút ẩm, tính chất cơ học... rất quan trọng đối với quá trình kết hợp thành hạt.

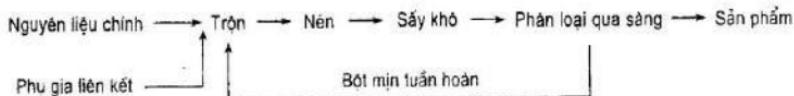
2. Vấn đề tạo hạt

Tạo hạt là một nguyên công dùng khá phổ biến trong công nghệ phân bón hóa học. Từ nguyên liệu dạng bột, dạng mành hoặc cục, từ dung dịch bão hòa hoặc dịch nóng lỏng hoặc riêng lẻ hoặc hỗn hợp tạo nên những hạt có kích thước, hình dáng khá đồng nhất theo mong muốn.

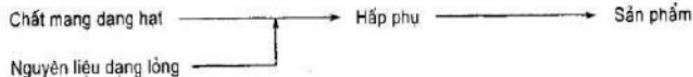
Mục đích của tạo hạt là nhằm cải thiện tính lưu động của hệ tránh thành bụi, kết khối, hút ẩm; điều chỉnh tốc độ tan trong nước; điều chỉnh độ xốp của hạt.

Thường gặp các sơ đồ sau:

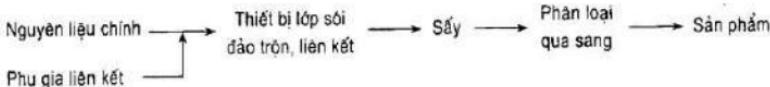
Sơ đồ công nghệ nén ép tạo hạt / mảnh



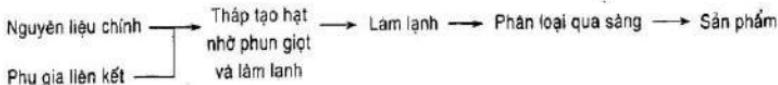
Sơ đồ hấp phụ tạo hạt



Sơ đồ lòp sói



Sơ đồ phun giọt tạo hạt



Như vậy hoặc dùng biện pháp cường bức hoặc do lực bี mặt các hạt nhỏ tập hợp thành hạt lớn.

3. Những phương pháp tạo hạt cụ thể, thông dụng

Trong công nghiệp phân bón - muối vô cơ thường gặp các công nghệ tạo hạt như sau:

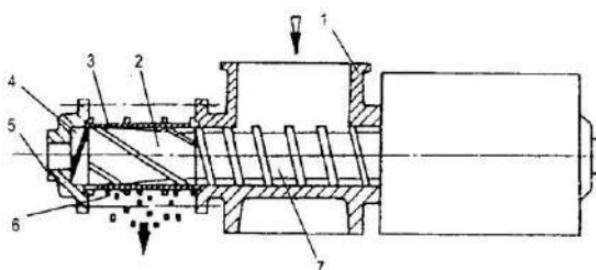
3.1. Phương pháp đùn ép

Là phương pháp tạo hạt từ bột ẩm, với một lượng nước nhất định đùn vật liệu qua lỗ thoát liệu. Tuỳ cấu trúc lỗ thoát được dòng lưu thể dẻo, được hạt với hình dạng khác nhau. Thường đường kính hạt vào khoảng 0,5 - 4 mm. Có thể gặp các loại: vít vò tặt (hình 1.9); thùng hoặc mâm quay: dựa vào chuyển động quay tạo áp lực hình thành hạt; hạt hình thành dạng mảnh qua 2 trực cán; hạt hình thành do pittông nén qua một lỗ thoát liệu; do hai trực bánh răng ép liệu thành hạt...

Nói chung trước khi đưa vào tạo hạt, có thể trộn chất làm dẻo gọi là phụ gia độn, trộn với nước; tạo vật liệu có độ dẻo nhất định.

Ở đây vai trò của nước rất lớn.

Thiếu nước (thường từ 10 - 16%) thường sản phẩm không đạt một hình dạng theo yêu cầu; dù nước (16 - 10%) chất lượng cao; dư nước (19 - 22%) có thể đạt năng suất tạo hạt lớn song thường kết dính sản phẩm qua sấy, sàng phân loại (hình 1.9).



Hình 1.9. Thiết bị dùn ép kiểu vít vô tận

- 1- Vô thiết bị; 2- dao cạo của vít vô tận ép phân bón; 3- vô cỗ khoét lỗ, thoát hạt phân bón; 4- vít vô tận ngược; 5- nắp dày; 6- giá đỡ; 7- vít vô tận dẫn phân bón.

3.2. Dùng tháp tạo hạt

Nhờ phun nguyên liệu vào tháp, sản phẩm thường là tinh thể - qua cô đặc đến bão hoà ở nhiệt độ cao hoặc dạng nóng lỏng, phun thành giọt, ngược chiều với dòng khí (hoặc lạnh - nếu tạo hạt trong khi kết tinh, hoặc nóng với lưu thể rắn - lỏng phun qua lõi). Qua truyền nhiệt, kết hợp truyền chất tạo nên hạt với kích thước nhất định.

Có loại tháp tạo hạt; dòng nguyên liệu được phun khỏi vòi phun với áp suất cao, chuyển động xoáy lốc hình thành hạt khô.

Có loại dùng mâm phun; dòng nguyên liệu để vào mâm ly tâm vâng thành hạt (xem hình 2.4, chương II).

Có loại dùng không khí nén hoặc hơi nước làm động lực phun vào tháp.

3.3. Phương pháp dùng thùng trộn

Dùng khá phổ biến cho phân trộn - trộn các loại bột rắn do bột vừa trộn, vừa chuyển động quay, hình thành hạt có cường độ nhất định; cũng có thể vừa già nhiệt vừa bổ sung thêm phụ gia. Ở đây kết hợp các tác dụng cơ học với năng lượng bề mặt hình thành hiện tượng tập hợp hạt. Thường gặp các loại sau:

3.3.1. Trống quay - có thể hoạt động liên tục.

3.3.2. Đĩa quay. Đĩa có thành đặt nghiêng với bố trí thiết bị và điều kiện công nghệ hợp lý, thiết bị hoạt động liên tục.

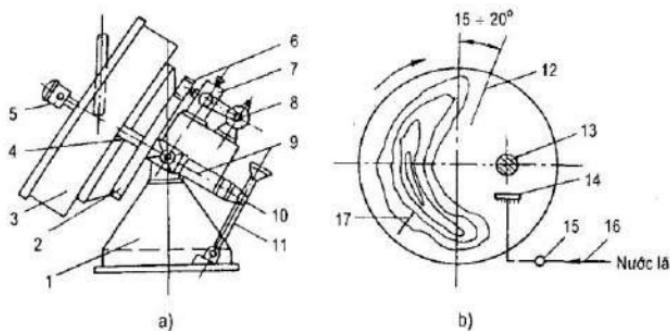
3.2.3. Chấn động tạo hạt. Một áp suất nhỏ do chấn động gây nên, cộng với năng lượng bể mêt, hình thành hạt.

3.2.4. Khuấy trộn tạo hạt.

Hình 1.10 giới thiệu một loại thiết bị kiểu đĩa quay dùng rộng rãi nhất ở nước ta hiện nay.

Nguyên liệu đưa vào theo ống 13, nước phun qua vòi 14. Mỗi giọt nước phun vào hình thành một mâm cho hạt, hình thành nhờ tác dụng kết dính và hấp phụ nguyên liệu; Dưới tác dụng hỗ trợ của lực ly tâm và trọng lực hạt chuyển động theo quỹ đạo (hình 1.10). Dao cao 12, đặt cách mặt đĩa 5 - 10 mm nhằm để lọt qua các hạt còn nhỏ, hạt to đạt yêu cầu gạt ra ngoài (thường từ 10 + 20 mm)

Thường gặp các loại đĩa có đường kính từ 1 + 2 m.



Hình 1.10. Đĩa tạo hạt:

a- mặt chiếu canh;

b- mặt chiếu bằng, quỹ đạo vận chuyển của hạt.

1- chân đế; 2- bánh răng chuyển động của đĩa; 3- đĩa tạo hạt; 4- trục; 5- già đỡ; 6- bánh răng truyền động; - hộp giảm tốc; 8- mô-tơ; 9- già đỡ; 10- tay quay điều chỉnh độ nghiêng; 11- cáp đỡ; 12- đao cao; 13- ống tiếp nguyên liệu; 14- vòi phun nước; 15- van nước; 16- ống dẫn nước; 17- lỗ chấn thoát sản phẩm.

Thực ra chưa có một phương pháp tính toán thiết kế đáng tin cậy nào để hướng dẫn thiết kế loại thiết bị này. Vì quá nhiều thông số ảnh hưởng tới quá trình tạo hạt.

Có những thông số từ nguyên liệu: loại, kích thước hạt; những phụ gia liên kết đưa vào quá trình: lượng, loại, trạng thái tập hợp...

Có những thông số từ điều kiện tạo hạt: đường kính đĩa, độ nghiêng, tốc độ vòng quay, phương thức phun nước, vị trí vòi phun, cấu trúc lưỡi gạt... Song có điều c~~ó~~ thể không

chỗ đạt điều kiện tối ưu, có thể tạo hạt lớn (từ 1 ÷ 20 mm), thích hợp với loại vật liệu trong đó có thành phần dễ tan trong nước.

Một số tài liệu giới thiệu một số số liệu kinh nghiệm cho các loại phân, đặc biệt các loại photphat và phân phức hợp (bảng 1.1, 1.2).

Bảng 1.1. Số liệu kỹ thuật cho loại đĩa đường kính 800 mm

Hạng mục	Đơn vị đo lường	Số dao cạo trên đĩa		
		1	2	3
Tốc độ quay	vòng/phút	10	10	10
Góc lènh	độ	42	44	44
Lượng nạp liệu	kg/h	162	300	418
Đường kính hạt	mm	6 - 8	6 - 8	6 - 8
Hàm ẩm của hạt	% khối lượng	9,8	9,2	9,5
Cường độ sản xuất	kg/m ² .h	324	600	836

Bảng 2. Số liệu với các loại đĩa đường kính khác nhau

Lượng nạp liệu kg/h	Đường kính đĩa mm	Tốc độ quay vòng/phút	Chiều cao phần đĩa lệch mm	Công suất mô tơ quay kW
1.500	1.000	23,0	150	1,4
3.800	1.600	18,0	270	2,8
7.500	2.200	15,0	400	5,6
9.500	2.800	14,0	500	7,1
12.000	2.800	13,2	600	9,0
15.000	3.200	12,5	700	11,0
19.000	3.600	11,8	750	14,0
24.000	4.000	11,2	800	18,0
30.000	4.500	10,6	800	22,0
37.500	5.000	10,0	850	28,0

Đương nhiên những số liệu trên chỉ có giá trị tham khảo để chọn thiết bị. Cần thí nghiệm trong điều kiện cụ thể để xác định chỉ tiêu kỹ thuật tối ưu.

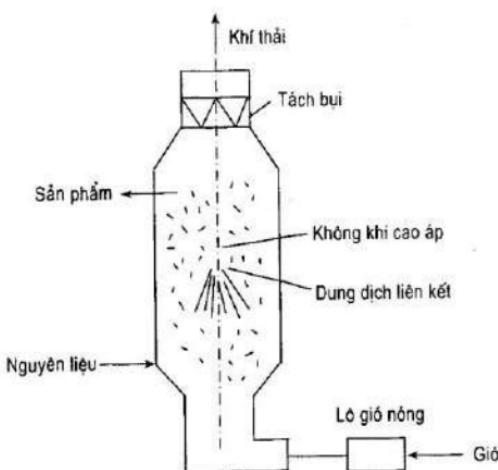
Loại trống quay với công suất 250 - 300 tấn/ngày thường có đường kính 1400 mm, dài 7500 mm, đặt nghiêng một góc 10°, tốc độ vòng quay 7,2 vòng/phút và công suất mô tơ kéo khoảng 20 kW.

3.4. Tạo hạt kiểu lớp sôi

Trong thiết bị lớp sôi, lớp nguyên liệu rắn trong dòng khí ở trạng thái sôi - giã lỏng, phun dung dịch chất kết dính khiến các hạt tập hợp lại thành hạt lớn hơn nhờ đảo trộn, nhào nặn. Thường kiêm luôn quá trình sấy.

Tất cả hoàn thành trong một thời gian ngắn. Ở đây nguyên tắc đảm bảo lớp sôi không khác lò phản ứng hệ khí rắn (thể tích thể rắn không đổi).

Hình 1.11 giới thiệu một loại thiết bị này. Theo với sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật, ngày càng nhiều công nghệ mới xuất hiện. Trong phần giới thiệu các loại phân cụ thể, sẽ giới thiệu các thiết bị mới đó.



Hình 1.11. Tạo hạt kiểu lớp sôi.

Phần II

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHÂN BÓN HOÁ HỌC

Chương I

PHÂN LÂN

§1. HỢP CHẤT VÔ CƠ CỦA LÂN (PHOTPHO)

AXIT PHOTPHORIC VÀ PHÂN LÂN

1. Photpho, các hợp chất chính

Photpho - phi kim, nhóm VA họ nitơ: không màu, bán trong suốt, đôi khi ngả màu đèn xanh. Cấu trúc $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$.

Có ba loại chính: photpho trắng (α), thể rắn không màu, khối lượng riêng 1.8 g/cm^3 , nhiệt độ nóng chảy: 44.1°C , nhiệt độ sôi 281°C , ổn định ở nhiệt độ thường, cấu trúc lập phương.

Photpho trắng (β), dưới -77°C photpho trắng α chuyển dạng sang photpho trắng (β).

Dưới 800°C , lỏng hoặc khí photpho ở dạng P_4 , nhiệt độ cao hơn phân huỷ thành hai phân tử P_2 .

Photpho lỏng, ở 100°C khối lượng riêng 1.7 g/cm^3 .

Ở các nhiệt độ khác nhau, áp suất bão hòa như sau:

t°C	20	50	80	100	200	281
p, mmHg	0,02	0,28	1,30	3,62	266	760

Photpho trắng có mùi đặc biệt, cay đớc, ở chỗ tối phát quang dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, một phần chuyển sang màu đỏ nên photpho mang màu vàng, trong công nghiệp thường gọi là photpho vàng, trong không khí dễ bị oxy hoá - bốc khói P_2O_5 .

Không tan trong nước (lợi dụng tính chất này để trũ photpho trắng trong nước - tránh oxy hoá), tan trong CS_2 , benzen, toluen.

Photpho đỏ: Nâng nhiệt độ photpho trắng lên $270 - 300^\circ\text{C}$, photpho trắng chuyển sang đỏ - một loại sản phẩm phản ứng trùng hợp photpho trắng. Khối lượng riêng $2,1 - 2,2 \text{ g/cm}^3$. Không cháy trong không khí, không độc, không tan trong CS_2 , benzen và các dung dịch hoặc dung môi có thể hòa tan photpho trắng. Giá nhiệt thăng hoa.

Cũng như hơi photpho trắng, hơi photpho đỏ ngưng tụ đều thành photpho trắng. Có điều cần lưu ý, khi thăng hoa, bốc hơi đều kèm quá trình trùng hợp, bay hơi và ngưng tụ không phải là quá trình cân bằng động. Do vậy khi bay hơi lượng photpho ở dạng lỏng giảm dần, lượng photpho đỏ tăng dần.

Photpho đen: Photpho hình thành ở nhiệt độ cao và áp suất cực lớn. Photpho trắng trở thành photpho đen tưa graphit.

Mức oxy hoá: +3, +5, -3

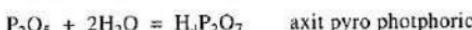
Thường gặp có các hợp chất

P_2O_5 : Pentoxit photphoric - sản phẩm của quá trình cháy photpho trong không khí (photphoric khan).

Ở nhiệt độ thường P_2O_5 là một loại tinh thể trắng; $359^{\circ}C$ thăng hoa, hơi trùng hợp thành P_4O_{10} . Khả năng hút ẩm rất tốt, không những kết hợp nước ở trạng thái tự do, dang ẩm trong không khí mà còn có khả năng tách nước khỏi các hợp chất khác của nước. (Ví dụ H_2SO_4 , HNO_3 ...)



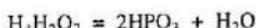
Nhiệt độ thay đổi, lượng nước kết hợp cũng thay đổi:



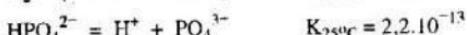
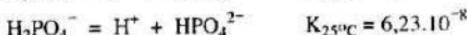
Axit orthophotphoric hoặc gọi tắt là axit photphoric H_3PO_4 . Dưới $42,3^{\circ}C$ là tinh thể không màu, $42,3^{\circ}C$ nóng chảy thành thể lỏng, không đặc.

Loại axit đậm đặc trong công nghiệp thường nồng độ 85% ở dạng gần như keo.

Gia nhiệt, mất nước lại trở về dạng pyro, meta...



Trong nước điện ly theo phản ứng:



Như vậy trong nước, dung dịch điện ly gồm H^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} và PO_4^{3-} và hàm lượng:



Chỉ có muối dihydro của photpho mới tan trong nước.

Muối monohydro và ortho của photpho không tan trong nước, chỉ có muối amon. Na. Na của ortho mới hòa tan trong nước.

Trong các muối của axit photphoric - photphat, quan trọng nhất là muối canxi.

Monocanxi photphat $Ca(H_2PO_4)_2$ và ngậm 1 phân tử nước $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$

Dicanxi photphat $Ca(HPO_4)_2$ và ngậm 2 phân tử nước $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

Tricanxi photphat $Ca_3(PO_4)_2$ và ngậm 1 phân tử nước $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$

Tuỳ hàm lượng tương đối của canxi - càng cao càng khó hòa tan trong nước và ngược lại.

Chính canxi photphat - kể cả axit photphoric tự do là thành phần chủ yếu của phân lân (gọi theo thói quen dân dã).

Ví dụ: Tricanxi photphat không tan trong nước;

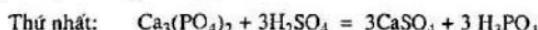
Dicanxi photphat khó tan trong nước, tan trong dung dịch amoni của axit citric;

Monocanxi photphat hòa tan trong nước, vì vậy dễ bị thực vật hấp thụ.

Tricanxi photphat phản ứng với axit surfuric:



Thực ra phản ứng diễn ra theo hai bước:

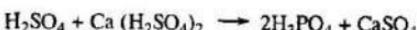


Sau khi tách tinh thể $CaSO_4$, phản ứng tiếp:



Như vậy quá trình phản ứng này quyết định bởi độ hòa tan của canxi photphat, canxi sunfat trong dung dịch nước của axit photphoric. Do đó xem xét hệ $CaO - P_2O_5 - H_2O$ là một cách xem xét một trong những nguyên lý cơ bản của quá trình.

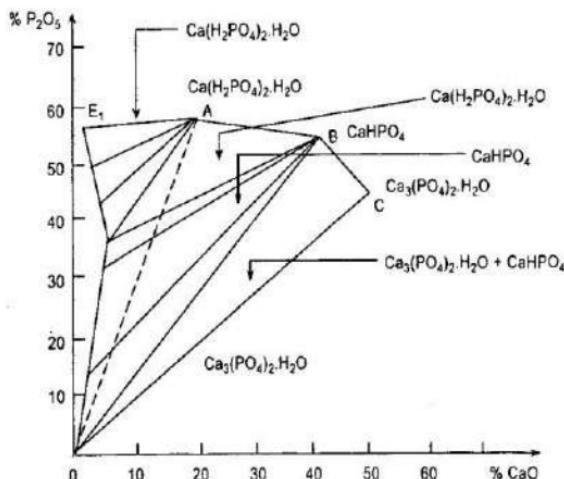
Thực nghiệm cho thấy: cho dù ở nhiệt độ cao, bất cứ axit photphoric với nồng độ nào đều không thể phản ứng với $CaSO_4$. Vì vậy chỉ có thể có phản ứng:



Và đây chỉ có thể là phản ứng một chiều. Nếu H_2SO_4 tự do dù để kết hợp với toàn bộ canxi trong photphat và thời gian đủ dài thì sản phẩm chỉ có thể là canxi sunfat và axit photphoric. Thêm nữa độ hòa tan của $CaSO_4$ rất nhỏ, nên trong sản phẩm của phản ứng nó nằm dưới dạng tinh thể.

Nếu như axit sunfuric không đủ để phản ứng hết canxi hình thành CaSO_4 theo đương lượng của phản ứng, lượng H_3PO_4 vừa hình thành sẽ phản ứng tiếp với canxi photphat, khi đạt tới trạng thái cân bằng của hệ 4 cấu tử: axit photphoric - canxi photphat - canxi sunfat - H_2O . Do nồng độ CaSO_4 trong dung dịch ở trạng thái cân bằng rất nhỏ nên có thể không quan tâm đến nó.

Đơn giản hóa thành đồ thị pha của hệ 3 cấu tử: Axit photphoric - canxi photphat - H_2O ; đơn giản hơn, tính quy đổi các cấu tử tương ứng thành nồng độ CaO , P_2H_5 (% trọng lượng). Khảo sát trên đồ thị pha hệ 3: $\text{CaO} - \text{P}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (hình 2.1) giới thiệu đường đẳng nhiệt của hệ này ở 80°C .



Hình 2.1. Đường đẳng nhiệt ở 80°C hệ $\text{CaO} - \text{P}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$:

Điểm A: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ với thành phần tương ứng 56,3% P_2H_5 ; 22,19% CaO ;

Điểm B: CaHPO_4 với thành phần tương ứng 52,17% P_2H_5 ; 41,21% CaO ;

Điểm C: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ với thành phần tương ứng 43,27% P_2H_5 ; 51,25% CaO .

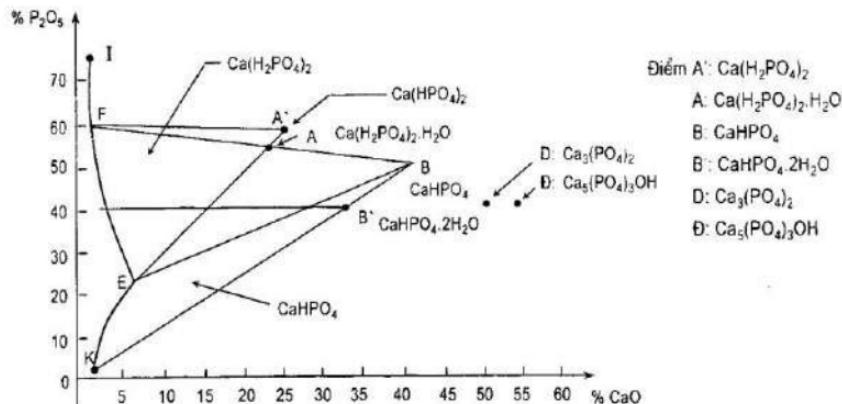
Trên đồ thị thể hiện rõ miền kết tinh của các muối tương ứng - một muối và cùng tinh hai muối.

Nếu nối điểm gốc toạ độ O với đỉnh của miền kết tinh $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (đường nét), tương ứng điểm đại diện cho nước (O) và điểm thành phần muối (A), đó chính là đường hòa tan. Đường hòa tan đi qua miền kết tinh của CaHPO_4 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$.

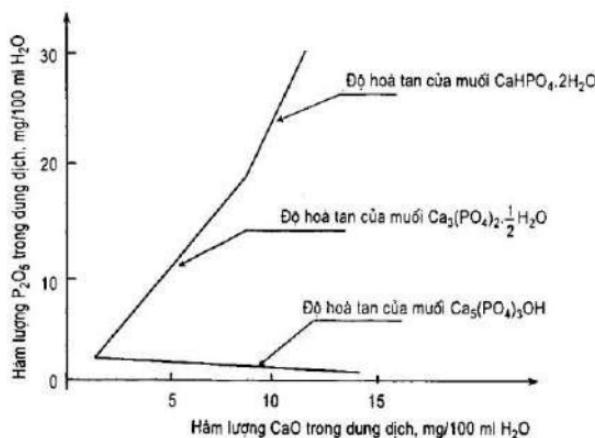
Như vậy giữa điểm thành phần pha rắn và dung dịch ở trạng thái cân bằng là không tương hợp.

Điểm E, điểm cung tinh của hai muối $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và CaHPO_4 có thành phần tương ứng 36.2% P_2O_5 , 5.7% CaO .

Nếu khảo sát ở nhiệt độ thấp hơn 80°C, ví dụ ở 25°C (hình 2.2), với nồng độ thấp hơn (hình 2.3) cũng rút ra kết luận về cấu trúc tinh thể (về mặt hoá học) tương tự.



Hình 2.2. Đường đẳng nhiệt, độ hòa tan và khu vực kết tinh
hệ $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ở 25°C.



Hình 2.3. Đường đẳng nhiệt hoà tan ở 25°C, miền nồng độ thấp.

Ở đây có thể lưu ý một điểm: ở điểm O, nồng độ của CaO và P₂O₅ đều bằng không, nghĩa là H₂O = 100%.

Vì vậy có thể tính thành phần nước ở bất kỳ điểm nào trên đồ thị:

$$\% \text{H}_2\text{O} = 100\% - \% \text{CaO} - \% \text{P}_2\text{O}_5$$

Thành phần axit photphoric nằm trên trục tung độ, điểm I tương ứng axit 100% (H₃PO₄).

Ví dụ: điểm A có thành phần Ca(H₂PO₄)₂.H₂O, tương ứng trên trục toạ độ tương ứng 22,2% CaO và 56,3% P₂O₅. Như vậy tổng lượng nước (bao gồm nước kết tinh và nước kết hợp hoá học) bằng:

$$\% \text{H}_2\text{O} = 100 - 22,2 - 56,3 = 21,5$$

Điểm A' tương ứng monocanxi photphat.

Đường FE chỉ thành phần dung dịch ở trạng thái cân bằng với muối Ca(H₂PO₄)₂.H₂O; còn đường EK - đường dung dịch cân bằng với CaHPO₄; điểm E - cùng tinh Ca(H₂PO₄)₂.H₂O và CaHPO₄; ở đây tồn tại 4 pha: hai pha của hai muối này, pha lỏng, pha khí ở trạng thái cân bằng. Trạng thái thay đổi, cân bằng lập tức bị phá vỡ.

Có thể dựa trên nguyên tắc tính toán trên giản đồ pha để suy diễn và tính toán các điểm khác.

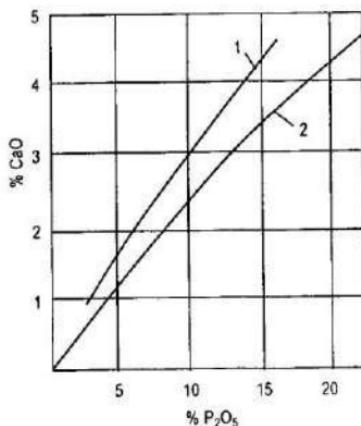
Hình 2.4. giới thiệu độ hoà tan của CaHPO₄.2H₂O trong dung dịch nước - H₃PO₄ ở 40°C. Ở nhiệt độ này độ hoà tan của nó lớn hơn muối khan (CaHPO₄).

Hình 2.5 giới thiệu đường hoà tan đẳng nhiệt ở 25°C, 40°C, 50,7°C, 75°C và 100°C.

Hình 2.6 giới thiệu quỹ đạo di động của điểm cùng tinh hệ CaO-P₂O₅-H₂O.

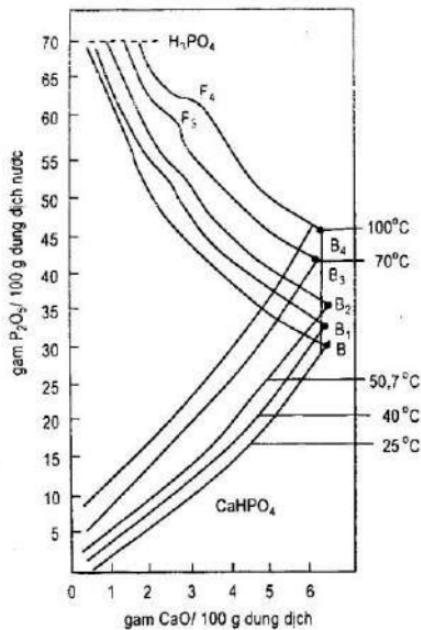
Như vậy, ở miền nồng độ P₂O₅ thấp (axit loãng) - cân bằng với dung dịch là dicanxi photphat.

Ở nồng độ cao dần monocanxi ngâm một nước kết tinh và khan, trở thành pha rắn ổn định. Tương ứng hàm lượng P₂O₅ trong dung dịch càng cao, ngược lại hàm lượng CaO giảm dần. Còn ở miền CaHPO₄, hai đại lượng P₂O₅, CaO trong dung dịch gần như tăng đều.

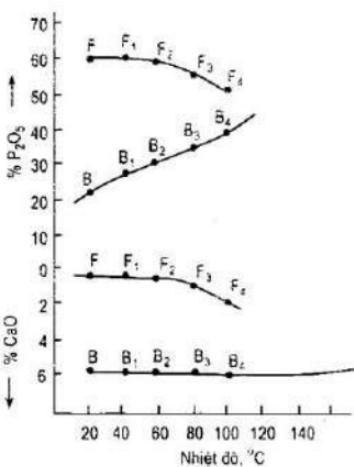


Hình 2.4. Độ hoà tan của CaHPO₄ ở 40°C:

1- CaHPO₄.2H₂O; 2- CaHPO₄.



Hình 2.5

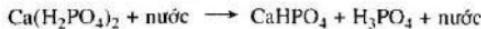


Hình 2.6. $\text{CaO-P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$
quỹ đạo của điểm cung tinh hạch.

Nếu nhiệt độ trên 100°C , nồng độ P_2O_5 trên 40% sẽ hình thành monocanxi photphat ngâm nước kết tinh.

Tại 25°C , nồng độ CaO trong dung dịch không thể quá 5,8%.

Muối canxi photphat có khả năng thuỷ phân - đây là một tính chất quan trọng, thành phần của nó khác với thành phần của dung dịch bão hòa.



Như vậy photphat có tính axit cao thuỷ phân thành axit photphoric và muối basic (hoặc còn gọi là sonvat hoá).

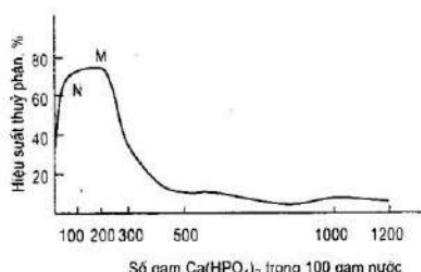
Tại hình 2.1 qua đường kết tinh OA thấy rõ điều ấy.

Nếu gọi hiệu suất thuỷ phân là lượng CaO tách ra trong kết tủa với lượng CaO ban đầu, thì hiệu suất này thay đổi theo nhiệt độ và tỷ lệ lượng muối so với lượng nước.

Hình 2.7 giới thiệu quan hệ giữa hiệu suất này và tỷ lệ nói trên ở 80°C .

Nếu dùng một lượng nước lớn xử lý muối này, hiệu suất phân huỷ tăng.

Üng với điểm N, tỷ lệ muối/nước = 0,1 hiệu suất thuỷ phân đạt 62,5%.



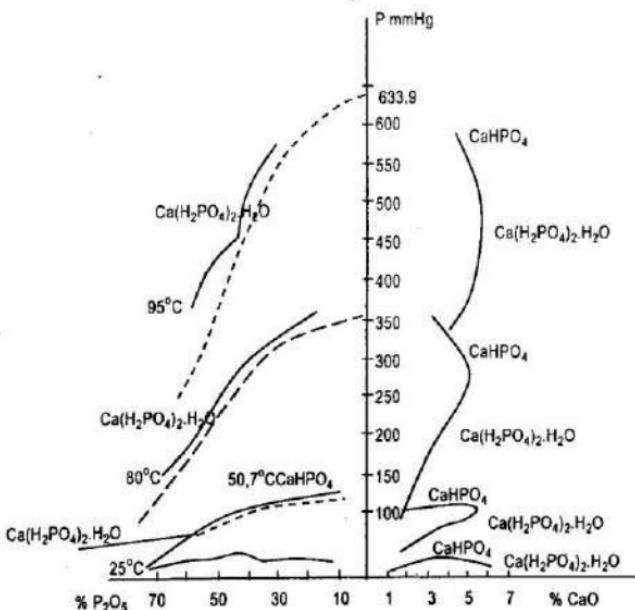
Hình 2.7.

Ứng với M, tỷ lệ này bằng 2,06. Hiệu suất thủy phân đạt cực đại ở 75,1%.

Điểm N ứng với giới hạn miền kết tinh CaHPO_4 (xem hình 2.7). Nếu tỷ lệ này tăng tiếp hệ sẽ nằm ở điểm cùng tinh monocanxi photphat và dicanxi photphat, cứ như vậy cuối cùng hiệu suất này đạt giá trị 0%.

Một tính chất quan trọng khác là áp suất hơi nước bão hòa của hệ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$.

Hình 2.8 giới thiệu mối quan hệ ấy.



Hình 2.8. Áp suất bão hòa hệ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$.

Có thể nhận thấy, nếu P_2O_5 càng cao, áp suất hơi nước bão hòa càng thấp, loại monogâm nước thấp hơn dicanxi.

Áp suất này trong hệ $CaO-P_2O_5-H_2O$ hơi cao hơn một chút trong hệ $P_2O_5-H_2O$ và nhiệt độ càng thấp sự khác biệt này càng ít, nhưng nói chung ảnh hưởng của nhiệt độ khá rõ nét.

Ví dụ: dung dịch 40% P_2O_5

ở $95^{\circ}C$ $p = 462 \text{ mmHg}$

ở $25^{\circ}C$ $p = 14 \text{ mmHg}$

Như vậy nếu chế tạo ở nhiệt độ thấp, có thể hạ lượng nước trong muối xuống rất nhiều.

Ngoài các hợp chất vô cơ, photpho còn gặp ở dạng các hợp chất hữu cơ, hợp chất sinh học khác như các chất dùng trong chất hoá dẻo, phụ gia cho gasolins, thuốc trừ sâu, các hợp chất photphoglixerit, adenosin photphat...

Tài liệu này chủ yếu bàn đến các hợp chất vô cơ của photpho.

2. Phân lân^{*}, nhu cầu và chủng loại

Trong cơ thể sống, người ta gặp photpho như thành phần tạo thành của protein, hooocmon, một số vitamin.

Trong xương, răng (ở dạng canxi photphat), trong phân tử ATP (adenosin triphotphat); dựa vào phản ứng hoá học của photpho, các tế bào liên kết lại với nhau. Trong thực vật cũng vậy, hầu như ở cơ quan nào cũng có photpho, nhất là ở rễ và hạt. Hàm lượng photpho tính bằng P_2O_5 bằng $1/3$ lượng N (tính thành N) trong thực vật, và nằm dưới dạng chủ yếu là hợp chất vô cơ của photpho, phần ít hơn nằm ở dạng hợp chất hữu cơ. Dạng hữu cơ ít thay đổi, song bón thêm phân lân, phần hợp chất vô cơ tăng rõ rệt, và tốc độ tăng càng nhanh nếu bón loại phân lân dễ tan trong nước; bón loại khó tan, tốc độ tăng có thấp hơn.

Vì vậy nhu cầu cung cấp lân cho nông nghiệp chỉ đứng sau đạm (phân vô cơ của nitơ).

Theo thói quen, dựa vào độ hòa tan trong nước để phân loại phân lân.

Có phân lân dễ tan trong nước. Ví dụ sucephotphat kép và đơn, phân phức hợp hoặc trộn từ sản phẩm trên.

Có phân lân tan trong dung dịch axit citric 2% hoặc amoni citrat như phân lân kết tủa (dicanxi photphat - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$); phân lân khử fluo; phân lân nung chảy ngâm magie (còn gọi phân lân canxi - magie); phân lân thiêu kết (kết hợp ở nhiệt độ cao) quặng photphat và kiềm (ví dụ soda, natri sunfat và than) hoặc nung với các khoáng (quartz, magie silicat, alumino silicat kiềm), xỉ Thomas...

* Để phù hợp với thói quen - từ đây dùng từ "lân" thay cho "photpho".

Có phân lân khó tan; chủ yếu loại khoáng photpho nghiên mịn, bón trực tiếp - không qua chế biến hóa học.

Cũng có thể phân loại dựa vào công nghệ xử lý hoá học:

Có loại phân đơn nguyên tố dinh dưỡng: P. Trong đó có loại xử lý bằng axit (phương pháp ướt), xử lý bằng phương pháp nhiệt.

Có loại phân phức hợp: nhiều nguyên tố dinh dưỡng.

Có loại phân trộn: trộn cơ học nhiều phân đơn.

Có loại phân thiên nhiên đơn hoặc đa nguyên tố dinh dưỡng.

3. Nguyên liệu khoáng photphat

Nguyên liệu chính của quá trình chế tạo các sản phẩm của "Lân" là khoáng photphat.

Về nguồn gốc khoáng: có hai loại: loại trầm tích và phún xuất từ núi lửa.

Apatit hệ phún xuất, dạng tinh thể trụ lập phương. Trong thiên nhiên thường gặp loại fluo apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ với hàm lượng CaO: 55,5%; P_2O_5 : 42,3%; F: 3,8%, cũng có một số ion trong mạng, thay thế bởi một số ion có cùng bán kính.

Ví dụ thay Ca^{2+} bằng Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Na^+ ... hoặc F^- và PO_4^{3-} thay bằng OH^- , Cl^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} ... do vậy thành phần thực tế có thể khác so với tính toán lý thuyết.

Cũng vì vậy có thể dùng công thức: $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$ - một công thức tổng quát hơn để biểu thị apatit. Trong đó R đại diện cho F^- hoặc Cl^- hoặc OH^- và phần lớn gặp ở dạng $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, thứ đến $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, ít gặp $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$.

Khoáng này không tan trong nước (khô phân tách được Ca^{2+} , HPO_4^{2-} trong dung dịch bão hòa).

Apatit thường dùng trong công nghiệp chế biến, thường là một hỗn hợp khá chất của nhiều loại khoáng. Ví dụ nephelit $\{(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\} \cdot n\text{SiO}_2$; piroxen ($\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$); titanit CaTiSiO_5 ; titano manhelit ($m\text{FeSiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{TiO}_2$)... dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) và các loại đất hiếm. Loại phún xuất thường có hàm lượng P_2O_5 thấp (vào khoảng 8% P_2O_5) như ở Nga, Nam Phi, Brazil, Phần Lan, Zimbabwe... qua tuyển có thể nâng hàm lượng lên 35 + 40% P_2O_5 . Photphorit - loại photphat trầm tích thành phần thường biến động do quá trình trầm tích hàng triệu năm trong nước biển, thành phần khoáng chủ yếu là các hạt apatit rất phân tán tập hợp dạng sỏi hoặc dạng mành. Về tinh thể học thường gồm cacbonat - fuluoapatit, gọi tên chung là francolit (apatit ngậm một lượng CO_2 nhất định và > 1% fluo).

Như vậy nguồn gốc chính cũng từ gốc apatit phún xuất, khác nhau ở cấu trúc và thành phần, những loại khoáng lân thường gặp là: dolomit, thạch anh (SiO_2), calcit (CaCO_3), glauconit ((K, Na) $_2\text{O}(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{FeAl})_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), aluminat silicat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

và các hạt sét.

Còn cứ vào hình dáng của via khoáng photphorit có thể chia làm hai loại:

Loại phân tầng dạng lớp nhám thạch, dạng cục màu nâu hoặc sẫm đen, hàm lượng P_2O_5 cao (khoảng 26 - 28% P_2O_5 , 8 - 10% SiO_2 , dưới 2 - 3% R_2O_3). Đây là loại khoáng dễ xử lý hóa học. Nếu như hàm lượng oxit kim loại hoá trị 3 (thường là Al^{3+} hoặc Fe^{3+}) quá cao, quá trình chế biến gặp khó khăn, chất lượng sản phẩm kém.

Loại kết hạch, thường là đơn khoáng tạo nên bởi photphat xen lẫn vào các loại khoáng khác (đá vôi, sét, glauconit).

Hàm lượng P_2O_5 thấp. Người ta dựa vào tính chất khoáng của he ngoài photphat chia thành ba loại.

Loại photphorit - sét: có hàm lượng P_2O_5 cao (24 - 29%) và khoảng 10 ~ 15% SiO_2 .

Loại photphorit - glauconit, hàm lượng glauconit rất cao. Vì vậy hàm lượng oxit sắt - nhôm khá cao (5 - 15% R_2O_3), trong đó sắt chiếm lượng lớn hơn.

Loại photphorit - cát, hàm lượng mảnh thạch anh (quartz) rất cao, cho nên SiO_2 rất nhiều (30 - 50%), R_2O_3 khoảng 1 - 5%.

Trong photphorit trầm tích có lẫn khoáng photphat gốc sinh vật (hữu cơ) - dấu vết của di hải động vật, có thể tách bằng cơ học và tuyển.

Nói chung loại khoáng trầm tích đều xốp, bề mặt riêng rất lớn để phân huỷ trong dung dịch mang tính axit hoặc trung tính hoà tan phân huỷ. Cho nên với loại này (P_2O_5 trong miền 10 - 24%), tạp chất hơi nhiều, có thể nghiên mịn dùng trực tiếp làm phân bón, hoặc đưa vào trung hoà sản phẩm phân bón (ở phương pháp ướt).

Không thể tìm được mẫu apatit trầm tích nguyên chất 100%. Vì vậy khi phân tích thành phần khoáng thường quan tâm đến và quy về 100% các hợp chất CaO , MgO , Na_2O , P_2O_5 , CO_3 , SO_4 và F coi như francolit fluo.

Khoáng photphat - quan trọng nhất là apatit là nguyên liệu để sản xuất các hợp chất của photpho. Trên thị trường thế giới người ta thường quan tâm đến những tiêu chuẩn sau để đánh giá chất lượng quặng.

Về mặt tính chất vật lý:

Khoáng thiên nhiên đều qua tuyển (nếu hàm lượng thấp) hoặc nghiên mịn để tạo điều kiện cho các quá trình tiếp (sản xuất phân lân theo phương pháp ướt), vì vậy thường quan tâm đến cấu trúc của khoáng: độ rắn, độ xốp (do cơ cấu mao quản); phân bố kích thước: quặng cục hay bột, mức độ kết tinh của khoáng...

Về mặt tính chất hoá học:

1. Hàm lượng P_2O_5 càng cao càng tốt, chỉ tiêu này còn được xác định tùy thuộc hướng

gia công. Ví dụ xử lý bằng axit - hàm lượng P_2O_5 phải trên 26%, có loại trên 39%; xử lý bằng thăng hoa photpho, hoặc phương pháp nhiệt, có thể thấp hơn một chút, ví dụ trên 18%.

Một số nước dựa trên quan niệm cũ, coi thành phần chính của quặng là tricaxi photphat $Ca_3(PO_4)_2$, tên thương phẩm của loại này là "xương photphat của vôi" (Bone phosphate of lime) viết tắt BPL - ngày nay người ta vẫn tính theo công thức:

$$P_2O_5 = 0,4576 \times BPL$$

$$BPL = 2,1852 \times P_2O_5$$

$$P = 0,1997 \times BPL$$

Chất lượng thương phẩm trong miền 80BPL - 60BPL, giá trị này trực tiếp ảnh hưởng tới kinh tế trong vận chuyển.

2. Hàm lượng $R_2O_3 < 2 - 3\%$, Fe và nhôm hoá trị 3, đặc biệt đối với phương pháp axit gây tổn thất axit, giảm lần hữu hiệu trong sản phẩm. Với phương pháp ướt chế tạo axit photphoric và các loại photphat

$$\text{Tỷ lệ } \frac{Fe_2O_3}{P_2O_5} \times 100 \text{ không quá } 8.$$

3. Hàm lượng MgO . Thực ra tương tự R_2O_3 , MgO dễ tạo thành các hợp chất làm tăng độ nhớt của axit photphoric cũng như gây trở ngại cho quá trình kết tinh sản phẩm, cùng thạch cao, dễ làm phân lan kết khối, ảnh hưởng xấu tới độ xốp của sản phẩm.

Tuy vậy thường không quy định cụ thể. Tốt nhất tỷ lệ:

$$\frac{MgO}{P_2O_5} \times 100 \text{ không quá } 6$$

4. Hàm lượng CO_2 , CO_2 chủ yếu nằm trong khoáng cacbonat. Ở một mức độ nhất định, khoáng cacbonat có lợi cho quá trình sản xuất. Ví dụ: khi phản ứng bằng axit, tách CO_2 có thể nâng cao nhiệt độ, trợ giúp cho sự đảo trộn khói phản ứng, tăng tốc độ phản ứng, để đẩy sản phẩm của phản ứng phản ứng SiF_4 , hơi nước mau chóng thoát khỏi vùng phản ứng, cải thiện tính chất vật lý của sản phẩm.

Song hàm lượng lớn, định mức tiêu hao axit lớn, phản ứng phát sinh nhiều bọt, gây khó khăn cho thao tác, nhất là Mg trong dolomit dễ hình thành $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - một hợp chất hút ẩm rất mạnh, ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm.

5. Loại khoáng khác, dễ phản ứng với axit càng thấp càng tốt.

6. SiO_2 , với phương pháp nhiệt là có lợi vì tăng phản ứng khử của $Ca_3(PO_4)_2$ hạ nhiệt độ nóng chảy, nhưng với phương pháp ướt sẽ trở thành phản ứng không tan trong nước của phản ứng.

7. Kim loại nặng trong khoáng dẫn tới ô nhiễm môi trường khi sử dụng phân bón. Một

số nước có tiêu chuẩn riêng cho tỉ lệ Cd/P₂O₅.

Một số nước, một số công nghệ chế tạo còn xác định những tiêu chuẩn riêng để phù hợp điều kiện của nước mình.

Trên thế giới có 4 nước đứng đầu bảng trong sản xuất quặng photphat là Mỹ: sản lượng năm 2000 là 48 triệu tấn, thứ đến là các nước SNG 41 triệu, Maroc 40 triệu, Trung Quốc 19 triệu tấn/năm. Ngoài ra đáng kể còn Nam Phi, Tuy nhiên.

Nước ta chủ yếu vùng mỏ apatit ở Lào Cai.

§2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHOTPHO

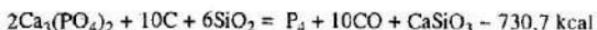
Photpho được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp điện, nguyên liệu chế tạo các hợp chất của photpho, trong tổng hợp nhiều chất hữu cơ, đặc biệt được sử dụng với một khối lượng lớn trong sản xuất axit photphoric theo phương pháp khô và từ đó chế tạo phân lân đơn hoặc phức hợp, nhất là các loại phân dạng lỏng.

Phương pháp chủ yếu: Khử photpho từ canxi photphat trong lò nhiệt độ cao, photpho biến sang trạng thái hơi, bay ra khỏi lò - ta gọi là thăng hoa photpho. Photpho qua làm lạnh, ngưng tụ - tuy nhiệt độ làm lạnh mà chuyển sang dạng lỏng hoặc dạng rắn. Hiện chủ yếu thăng hoa trong lò điện.

Chất lượng photpho rất cao - có thể đạt hàm lượng trên 99% vì vậy vấn đề cơ bản là tiêu hao năng lượng điện.

1. Phản ứng và điều kiện phản ứng

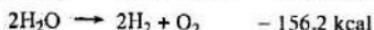
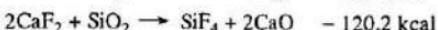
Nguyên liệu gồm: quặng apatit, than và SiO₂ (dạng bột quartz hoặc cát); đưa vào lò điện hồ quang, nâng nhiệt độ lên 1400°C - 1600°C, photpho trong quặng bị khử tách ra theo phản ứng chính:



hoặc viết ở dạng apatit:



Các thành phần khác trong khoáng cũng tham gia phản ứng phụ:



Nói chung tất cả đều là những phản ứng thu nhiệt, vì vậy tiêu tốn một lượng năng lượng nhiệt rất lớn.

Cho đến nay rất ít công trình giới thiệu cơ chế của phản ứng, cũng như những vấn đề liên quan đến tốc độ phản ứng. Đại thể có thể dự đoán, trước hết hình thành $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sau đó qua một loạt hợp chất trung gian của photpho có mức oxy hoá thấp dần.

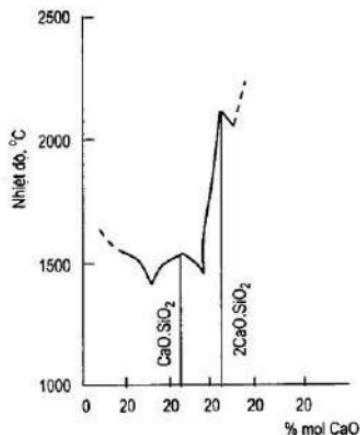
Trong phản ứng trên, SiO_2 chủ yếu kết hợp với CaO hình thành canxi silicat, trước hết là dạng $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, sau lượng SiO_2 tham gia phản ứng tăng, hình thành CaSiO_3 , góp phần chuyển cán bằng phản ứng về phía hình thành P_4 . Như vậy chính SiO_2 là tác nhân góp phần đẩy mạnh tốc độ phản ứng, giúp phản ứng có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn (so với không có SiO_2). Một khác SiO_2 hình thành hệ có nhiệt độ nóng chảy thấp - dễ tháo xi khỏi lò (hình 2.9) hoặc nói một cách khác, nhiệt độ nóng chảy của hệ trong lò điện quyết định bởi tỉ lệ $\text{SiO}_2 / \text{CaO}$.

Người ta dùng khái niệm "độ axit" bằng tỉ lệ % SiO_2 trên CaO để chỉ thành phần xi.

Ở $\text{SiO}_2 = 51,7\%$, $\text{CaO} = 48,3\%$, nhiệt độ nóng chảy 1540°C . Hệ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ có độ axit của xi bằng 1,07. Thói quen cao hơn giá trị này gọi là xi axit, dư CaO một chút so với $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gọi là xi kiềm. Thực tế sản xuất không chế trong miền $0,8 \div 1,2$.

Hàm ẩm trong nguyên liệu, đưa vào lò chuyển sang dạng hơi; hơi phản ứng với hợp chất của photpho, hình thành photphin PH_3 . PH_3 có thể tự cháy trong không khí (ở nhiệt độ 150°C), một thứ khí cực độc có mùi của naphtalen vì vậy nếu đưa khí ra khỏi lò để chế tạo trực tiếp axit photphoric - qua đốt chuyển thành P_2O_5 , không cần quan tâm đến PH_3 , song trường hợp ngưng tụ lấy photpho thì cần lưu ý, trước khi thu hồi CO cần làm sạch PH_3 bằng cách hấp thụ bằng một dung dịch có khả năng oxy hoá mạnh, hoặc bổ sung một chút không khí đủ để oxy hoá PH_3 trên than hoạt tính và khử sạch PH_3 .

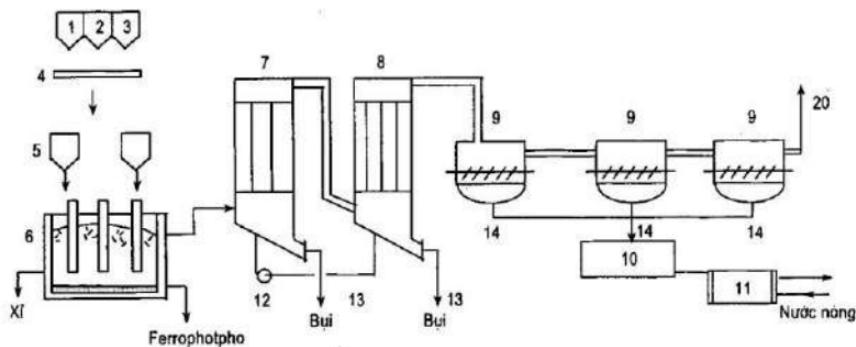
Ưu điểm của phương pháp này, so với phương pháp phản huỷ ướt ngoài khả năng sản xuất photpho, còn có thể sử dụng các khoáng photphat có hàm lượng thấp. Nhiều cơ sở đã sử dụng quặng 24% P_2O_5 , nhất là các loại quặng giàu CO_2 - không sử dụng được phương pháp ướt. Những loại quặng giàu SiO_2 , Al_2O_3 mà vốn khó sử dụng trong phương pháp ướt. Nhược điểm ở giá thành cao, do tiêu hao điện lớn.



Hình 2.9. Nhiệt độ nóng chảy hệ $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$.

2. Những vấn đề công nghệ

Hình 2.10. giới thiệu một sơ đồ công nghệ sản xuất photpho vàng.



Hình 2.10. Sơ đồ công nghệ sản xuất photpho vàng

1, 2, 3-5- bunke; 4- băng tải; 6- lò điện; 7, 8- lọc điện; 9- làm lạnh;
10- thùng gom photpho; 11- thùng chứa photpho sản phẩm.

Photpho qua hệ thống bunke 1, 2, 3, cần băng tải 4, bunke 5 đưa vào lò điện 3 pha tiến hành phản ứng, chuyển trạng thái lỏng.

Ở các cơ sở lớn, thường đưa nitơ hoặc khói lò vào các bunke 5 nhằm thổi không khí khỏi lò. Lò giữ áp suất dương ($30 \text{ mmH}_2\text{O}$) nhằm ngăn không khí vào hệ lò và đường ống. Định kỳ tháo xì lỏng.

Hiệu suất tách photpho thường trong khoảng 96% - 97%; 3% theo xỉ hình thành gang ferrophotpho (70% Fe, 23% P, một lượng nhỏ như Mn, SiO_2 và các thành phần khác tùy thuộc thành phần nguyên liệu có thể chuyển gang này sang các cơ sở luyện gang khác), thường mỗi ngày đem tháo gang 1 lần, 3 - 4 giờ tháo xì một lần.

Khí bay ra khỏi nóc lò thường hàm lượng photpho vào khoảng 300 g/m^3 qua lò lọc điện (7, 8), tách bụi ở điện trường $40.000 + 60.000 \text{ V}$; giữ nhiệt độ trên nhiệt độ ngưng tụ của photpho ($250 + 300^\circ\text{C}$) bằng cách dùng quạt 12, quạt tuần hoàn gió nóng, gió nóng này lấy từ khí thải từ ống khói 20, trở về đốt trong buồng đốt 7.

Bụi lắng qua vít tải 13 đưa ra ngoài.

Qua lò lọc điện, khí lẫn photpho qua hệ làm lạnh 9 bằng nước. Ở đây P_4 ngưng tụ, được photpho vàng với hàm lượng trên 99%.

Khí thoát khỏi thiết bị ngưng tụ thường gồm 0,05% thể tích photpho chưa ngưng tụ, 0,2% PH₃, 80%CO và H₂CO₂, N₂, H₂S... Khí này dẫn qua khử PH₃, H₂S, đưa CO đi sử dụng tiếp.

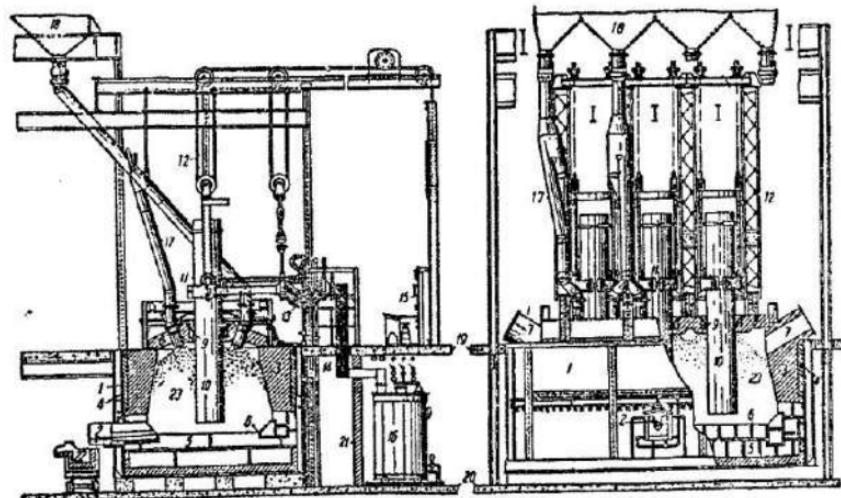
Photpho ngưng tụ thành dạng lỏng, thu hồi xuống nồi 14, qua xiphông (có nước nóng gia nhiệt) xuống thùng 10, 11, gia nhiệt bằng nước nóng, hoặc vận chuyển đi dưới dạng lỏng, hoặc đưa đi đóng rắn. Ở nước ta, trước đây có sản xuất ở quy mô nhỏ, thay vì dùng lò điện, dùng tháp nước nóng để rửa sạch bụi trước khi ngưng tụ P.

Thiết bị quan trọng nhất là lò điện.

Lò thường ở dạng 3 pha. Hồ quang phát sinh giữa điện cực 3 pha và lớp điện cực than lót đáy lò. Võ lò bằng gạch chịu lửa ngoài bọc thép.

Có lò 1 pha, tùy công suất lò.

Hình 2.11 giới thiệu một loại lò 3 pha.



Hình 2.11. Lò điện hồ quang 3 pha thăng hoa photpho:

- 1- võ lò; 2- cửa tháo xi; 3- lớp gạch chịu lửa; 4- lớp cách nhiệt; 5- lớp gạch hoặc bột than nén chật;
- 6- lớp than chèn lỗ tháo ferro; 7- ống thoát khí; 8- nóc lò (có thể nhấc khỏi lò); 9- đóng nước bít lò;
- 10- điện cực; 11- kẹp điện cực; 12- tời nâng, ha điện cực; 13- cụm cáp dẫn điện (đóng); 14- cáp biến thế;
- 15- bảng điều khiển; 16- biến thế; 17- ống dẫn nguyên liệu vào lò; 18- bunke; 19- sàn làm việc;
- 20- bãi chứa xi; 21- tường bảo vệ biến thế; 22- xe chở ferro photpho; 23- quặng + cát + than cok.

Cực than làm bằng than cốc, antraxit, điện cực đã sử dụng (phản thừa) và dầu cok, n้ำ và thiêu kết thành. Cao hơn dùng điện cực graphit.

Ở những loại ở lò lớn, đường kính cực lên tới 1,4 m. Mật độ dòng 3 - 4 A/cm² hoặc cao tới 7 - 12 A/cm².

Loại một pha, dùng điện thế 60 + 80 V.

Loại ba pha, dùng điện thế 220 - 280 V, dung lượng 40.000 kVA, vùng phản ứng nhiệt độ 1500 - 1600°C

Nhiệt độ khói lò 300°C.

. Nguyên liệu tính theo tỷ lệ P₂O₅ / C = 2,3 - 2,6;

$$\text{SiO}_2 / \text{CaO} = 0,8 - 1,2.$$

Cũng có những loại lò nhỏ hơn, với dung lượng 8.000, 16.000, 20.000... Với lò dung lượng 40.000 kVA, định mức tiêu hao cho 1 tấn photpho như sau:

Quặng apatit	8 + 9 tấn (tùy chất lượng quặng)
Than cok	1,4 + 1,6 tấn
Quatz	2,5 + 2,7 tấn
Khí trơ	500 m ³
Điện cực	13 + 35 kg
Nước	12 + 500 m ³
Hơi nước	2 + 3 tấn
Điện	13000 + 20.000 kWh

Sản phẩm phụ và phế liệu:

Ferrophotpho	0,1 + 0,5 tấn
Xi	8 + 11 tấn

Thực ra số liệu trên chỉ có giá trị tham khảo, vì định mức này không chỉ thay đổi theo chất lượng nguyên liệu mà còn tuỳ thuộc quy mô sản xuất, cấu tạo tính năng của thiết bị nhất là lò điện.

Cũng có tài liệu giới thiệu một số công nghệ không dùng lò điện mà dùng lò đứng như cơ sở thực nghiệm 1 tấn P₂O₅/ngày của TVA. Theo giới thiệu này đại thể có những điểm khác so với lò điện.

1. Than cok được dùng không chỉ như một tác nhân khử mà còn dùng làm nhiên liệu, duy trì nhiệt độ nóng chảy của hệ.

Tiêu hao khoảng 2,5 tấn cok/tấn P₂O₅, thực ra chỉ 0,6 tấn cok sử dụng cho phản ứng khử. Đây chính là yếu tố đẩy giá thành lên cao khó áp dụng cho phân bón.

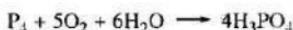
Thế nhưng ở ta nhiều cơ sở sử dụng lò kiếu này đã thay thế một phần hoặc toàn bộ cok bằng antraxit. Bởi vậy đây cũng là một hướng đáng giới thiệu để xem xét.

2. Cũng như lò điện, nguyên liệu đều đưa vào ở dạng cục, nhất là đối với lò cao - trở lực với dòng khí đốt hói đang nguyên liệu này. Tuy vậy với lò đứng bao giờ cũng có một tảng chuẩn bị, trong đó có giai đoạn sấy. Vì vậy không đòi hỏi nhiệt để sấy khô nguyên liệu.

3. Khí dư còn một hàm lượng khá cao CO, có thể sử dụng cho buồng già nhiệt gió, chuyển sang lò gió nóng, công nghệ này cho phép tiết kiệm nhiệt ở mức độ tối đa.

§3. CHẾ TẠO H_3PO_4 TỪ PHOTPHO

Quá trình chế tạo axit photphoric từ photpho nguyên tố tương đối đơn giản. Tất cả đều dựa vào phản ứng tổng quát:



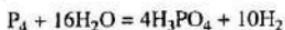
Cũng có thể dùng phương pháp trực tiếp: từ lò điện, photpho thăng hoa. Hỗn hợp khí ra khỏi lò, đưa không khí dót trực tiếp thành P_2O_5 , hấp thụ được axit, khi đó không những photpho, PH_3 cháy mà cả CO , H_2 , H_2S đều cháy. Hỗn hợp khí với 7% P_4 , 90% CO (theo % thể tích) cháy ở nhiệt độ $550 \pm 600^\circ C$, với lượng không khí (tính dư 25% theo lý thuyết), khi đó 2% CO bị cháy.

Nếu khí có 9% P_4 và 39% CO , cháy ở nhiệt độ $500^\circ C + 700^\circ C$, với lượng không khí dư 60%, 1% CO bị cháy. Đây coi như điều kiện tối ưu.

Quen gọi phương pháp này là phương pháp một giai đoạn. Cũng có thể dùng phương pháp đối P_4 lỏng - ở phương pháp này 2 cơ sở: thăng hoa P_4 , dót P_4 và hấp thụ tách rời nhau.

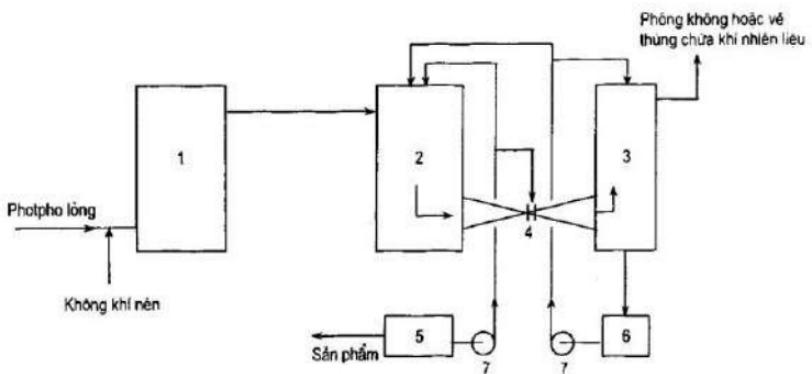
Nung tụ hơi P_4 ra khỏi lò điện thành thể lỏng, phun P_4 lỏng vào lò dót thành P_2O_5 , làm lạnh giữ nhiệt độ thành lò ở dưới $150^\circ C$.

Photpho cháy ở nhiệt độ $760^\circ C$, làm lạnh tới $150^\circ C$ trong thiết bị truyền nhiệt bằng graphit, cuối cùng đưa vào tháp hấp thụ. Tính toán lượng nước đưa vào tháp hấp thụ để đạt nóng độ axit khoảng $52 \pm 62\%$, cũng có thể không đạt nóng độ 88%. Theo phương pháp này, axit sản phẩm rất sạch, phần thể rắn trong photpho, tách ra ngay từ tháp dót, hàm lượng SO_3 , R_2O_3 , $Pb.FSiO_2$ cỡ ppm, hàm lượng As cỡ $0,002 \pm 0,004\%$. Quen gọi phương pháp này là phương pháp 2 giai đoạn. Cũng có nơi dùng oxy pha vào khói lò, tính vừa đủ để oxi hoá P_4 và PH_4 , khi đó khí thái có nóng độ CO cao. Có phương pháp oxi hoá P_2O_5 bằng H_2O ở áp suất cao: $150 - 250$ at, nhiệt độ $200^\circ \sim 300^\circ C$ thực hiện phản ứng:



Lượng hydro dư này đưa đi tổng hợp amoniac hoặc metanol. Cũng có công nghệ thực hiện phản ứng này ở $600^\circ C$. Song phản ứng đều ở quy mô thực nghiệm.

Hình 2.12 giới thiệu dây chuyển sản xuất từ photpho nguyên tố.



Hình 2.12. Dây chuyền sản xuất axit phophoric từ photpho lỏng.

- 1- lò đốt; 2- tháp hấp thụ 2 - sản xuất axit đặc; 3- tháp tách bột và hấp thụ lần 3; 4- thiết bị hấp thu kiềm làm lạnh kiểu venturi; 5- thùng chứa axit sản phẩm; 6- thùng chứa axit loãng; 7- bơm

Tiêu hao nguyên liệu cho 1 tấn H_3PO_4 (tính ra 100%) khoảng 0,33 tấn photpho vàng.

Cơ sở sản xuất 100.000 tấn P_2O_5 /năm (axit photphoric tính ra P_2O_5).

Quặng photphat	31,2% P ₂ O ₅	t/t	3,73
Quặng silic	95% SiO ₂	t/t	1,1
Cok	86%C	t/t	0,6
Cacbon/graphit làm điện lực		kg/t	25
Điện năng		MWh/t	6,7
Nước làm lạnh		m ³ /t	110
Hơi nước		t/t	1

Một vấn đề lớn của sản xuất là ăn mòn. Ở đây hầu hết thiết bị truyền nhiệt, thiết bị đều phải lót bằng gạch graphit.

Với axit 80% nhiệt độ ở 150°C cần dùng thép molybden với thành phần 16 ± 18% Cu; 10 ± 14% Ni; 2 ± 3% Mo.

Cùng với axit này ở nhiệt độ cao hơn ($400 + 420^{\circ}\text{C}$) cần dùng thép: 25 + 30% Cu; 3,5 Ni; 2 + 3% Mo.

Nếu dùng gang silic, cần dùng loại 14% Si; 0,65% Mn; 0,8% C

§4. CHẾ TẠO AXIT PHOTPHORIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ƯỚT

Phương pháp dùng axit trích ly P_2O_5 từ quặng photphat, gọi là phương pháp ướt hay phương pháp trích ly. Axit photphoric này dùng để chế tạo các loại phân bón có hiệu quả cao, chế tạo các muối photphat công nghiệp và các loại thức ăn cho gia súc giàu photpho, đặc biệt các loại phân phức hợp như MAP, DAP.

Sản lượng axit photphoric do vậy tăng rất nhanh.

Năm 1990 sản lượng vào khoáng 35,5 triệu tấn (tính thành P_2O_5):

2000 sản lượng lên tới 40 triệu tấn.

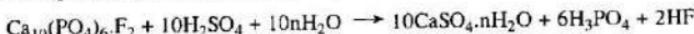
Năm 1993 lượng H_3PO_4 dùng để sản xuất MAP, DAP lên tới 21 triệu tấn P_2O_5 , chiếm khoảng 63% sản lượng H_3PO_4 thế giới. Lượng photpho được thăng hoa theo phương pháp nhiệt chuyển qua chế tạo H_3PO_4 , axit này hầu như không dùng cho phân bón.

Hiện trên thế giới dùng axit sunfuric phân huỷ apatit là chủ yếu; axit clorhydric dùng cho phân lân kết tủa (trình bày ở sau); axit nitric chủ yếu dùng chế tạo nitrophot (trình bày ở sau).

Ở đây chủ yếu đề cập tới một phương pháp sử dụng rộng rãi nhất hiện nay - trích ly bằng axit sunfuric.

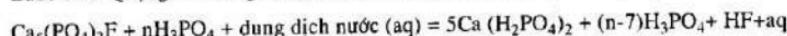
1. Những vấn đề nguyên lý công nghệ

Phản ứng đại diện cho quá trình trích ly như sau:

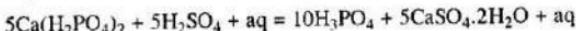


Trong đó $n = 0$ hoặc $1/2$ hoặc 2 tuỳ điều kiện công nghệ dẫn tới kết tinh $CaSO_4$ với lượng nước kết tinh khác nhau. Thực ra phản ứng tiến hành thành hai bước trong ngay một thùng phản ứng.

Bước đầu: Quặng tan trong axit photphoric hình thành monocanxi photphat:



Bước thứ hai, monocanxi photphat này phản ứng với H_2SO_4 để hình thành axit photphoric và thạch cao (canxi sunfat):

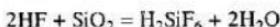


Song song với phản ứng chính, các loại khoáng khác cũng phản ứng với axit. Ví dụ các khoáng cacbonat.



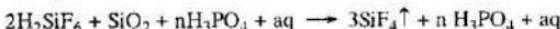
Phản huỷ thành thạch cao, kết tinh tách ra khỏi dung dịch, muối sunfat - photphat tan trong dung dịch và khí CO_2 thoát ra. Các khoáng tạp: nephelit, glauconit, sét... phản huỷ, hình thành Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} và SiO_2 .

Với HF:

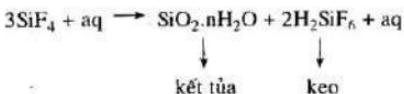


Nhiệt độ và nồng độ axit photphoric càng cao, áp suất bão hòa của H_2SiF_6 trên dung dịch càng lớn. Na^+ , K^+ , Al^{3+} ... trong dung dịch kết hợp với H_2SiF_6 hình thành các muối dạng hợp chất phức của oryolit, không tan trong dung dịch. Tuỳ điều kiện phản ứng, lượng fluo do vậy thoát ra cũng thay đổi theo.

Ví dụ phản ứng chính:



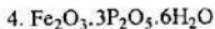
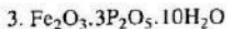
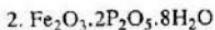
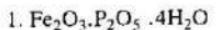
Fluo bay ra chủ yếu ở dạng SiF_4 , bởi vậy khi hấp thụ bằng nước ở bước thu hồi fluo, hình thành dung dịch keo:



Kim loại hoá trị 3, đặc biệt Fe^{3+} ánh hưởng xấu, kể cả Al^{3+} sẽ hình thành hợp chất photphat, kết tủa vừa làm giảm hiệu suất thu hồi P_2O_5 ở dạng tan trong nước, vừa hình thành các hạt mịn, vừa tăng độ nhớt của dung dịch, gây khó khăn cho nguyên công lọc sau đó.

Trên hệ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (hình

2.13) thấy rõ khả năng kết tinh của photphat sắt ấy ở 70°C .

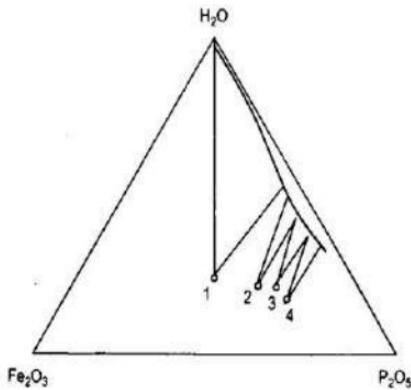


Không cần bàn nhiều đến Al^{3+} , vì trong glauconit hàm lượng sắt là chủ yếu [$(\text{Fe}_2\text{O}_3: 18 \div 25\%) (\text{Al}_2\text{O}_3: 3 \div 10\%)$].

Đại thể:

1. Nếu nhiệt độ phân huỷ tăng, tốc độ phân huỷ Fe trong glaucoxit càng nhanh;

2. Trong dung dịch ở trạng thái cân bằng ở 80°C hàm lượng P_2O_5 25% có chừng 1,1% Fe_2O_3 ; cũng trong dung dịch ấy, có 2,0%



Hình 2.13.

SO_3 , hàm lượng sắt lên 1,6%; với 3% SO_3 hàm lượng lên tối 1,9 + 2% Fe_2O_3 .

Thực tế sản xuất thường trích ly ở nhiệt độ $75 + 80^\circ\text{C}$, nồng độ dung dịch có $25 + 32\%$ P_2O_5 và $2 + 3\%$ SO_3 , sau $4 + 8$ giờ phản ứng: $75 + 90\%$ sắt chuyển vào dung dịch; ở nhiệt độ $60 + 65^\circ\text{C}$ giá trị này giảm xuống $60 + 70\%$.

Nếu tỷ lệ $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$ trong quặng dưới $11 + 12\%$ thời gian phản ứng như trên - không xuất hiện kết tủa, song nếu thời gian dài hơn, ví dụ $12 + 15$ giờ photphat sắt sẽ kết tủa.

Nếu chất lượng quặng tốt: $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5 < 8\%$ định mức tiêu hao nguyên liệu sẽ giảm nhiều.

Cũng như các phản ứng hệ lỏng rắn khác, nghiên quặng càng mịn phản ứng càng nhanh, song thường chỉ nghiên tới mức $5 + 10\%$ không lọt sàng $0,15\text{ mm}$. Tốc độ phản ứng quá nhanh cũng gặp khó khăn: nhiệt tỏa ra quá lớn, nhất là khi trong quặng có CO_2 , vừa tỏa nhiệt vừa gây bọt; mặc dù nhiệt độ tăng phản ứng có nhanh hơn.

Nồng độ axit càng cao tốc độ phản ứng càng nhanh, gần như tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với hoạt động của axit ở thời điểm khảo sát tốc độ ấy.

Trong axit photphoric lẫn sunfuric tốc độ phản ứng càng cao, sunfuric không chỉ làm tăng nồng độ của H^+ mà còn tạo điều kiện thuận tiện cho kết tủa CaSO_4 .

Phản ứng phản ứng diễn ra trong một chuỗi thiết bị trộn lý tưởng ghép nối tiếp, cuối cùng qua lọc tách axit. Vì vậy tỷ lệ lỏng / rắn trong phản ứng, tốc độ đảo tròn đều ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng cũng như những vấn đề kinh tế trong sử dụng năng lượng cũng như phụ tải của thiết bị lọc.

Một vấn đề lớn nhất cần quan tâm là việc hình thành thạch cao.

Thành phần thạch cao sau phản ứng chủ yếu là tinh thể thạch cao, bên cạnh đó là phản quặng chưa phản ứng, các bã không tan với thành phần SiO_2 dạng hạt hoặc dạng hình kim, mịn, di hài của các hợp chất hữu cơ; một số muối của kim loại hoá trị 3.

Theo phản ứng, một trong lượng quặng apatit (gốc khô) được $1,25 + 1,6$ trọng lượng thạch cao (gốc khô).

Sản phẩm của phản ứng cần qua lọc bỏ phần bã này, tách ra axit photphoric. Vì vậy tạo điều kiện cho hình thành tinh thể lớn, chính là giảm phụ tải cho lọc, rửa...

Tùy điều kiện trích ly, thạch cao hình thành 3 dạng: thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, thạch cao hemihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ và kharsit CaSO_4 .

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hệ tinh thể đơn tinh, khối lượng riêng $2,32\text{ g/cm}^3$.

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ hệ lục giác, có hai biến thể: α : khối lượng riêng $2,73\text{ g/cm}^3$ và β : $2,67\text{ g/cm}^3$.

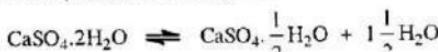
CaSO_4 hệ tinh thể phương, khối lượng riêng $2,99\text{ g/cm}^3$.

Hình 2.14 là đồ thị hoà tan của hệ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ở 80°C .

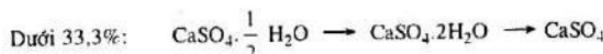
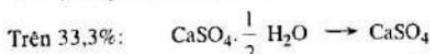
Ở 80°C đường cong hoà tan của CaSO_4 ở vị trí thấp nhất, vì vậy là pha ổn định duy nhất trong dung dịch H_3PO_4 .

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ là những pha không ổn định, cuối cùng cũng chuyển thành CaSO_4 .

Ở điểm A - ứng với P_2O_5 : 33,3% độ hoà tan của $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tương đối nhỏ trong dung dịch nóng độ thấp hơn A. Ổn định hơn $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; cao hơn A, hemihydrat ổn định hơn. Điểm A chính là điểm cân bằng điểm ổn định của thạch cao và hemihydrat.

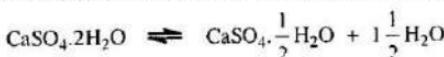


Thứ tự chuyển đổi tinh thể như sau:

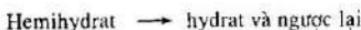


Hình 2.15 cho thấy cũng độ hoà tan của CaSO_4 này ở 60°C.

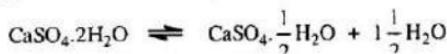
Tương tự như trên, ở điểm A, ứng với 40% P_2O_5 có cân bằng:



Trên 40% thứ tự kết tinh sẽ là:

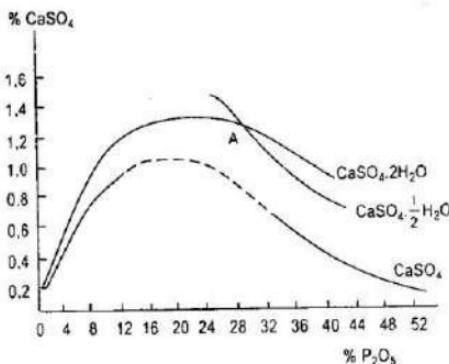
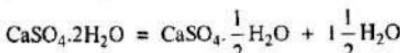


Cũng như vậy ở 40°C, điểm A, ứng với 45%:

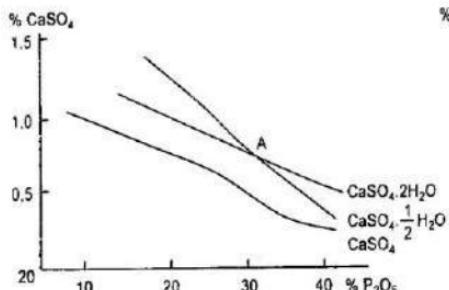


Ở 25°C xuất hiện một giao điểm nữa (điểm B) (hình 2.16).

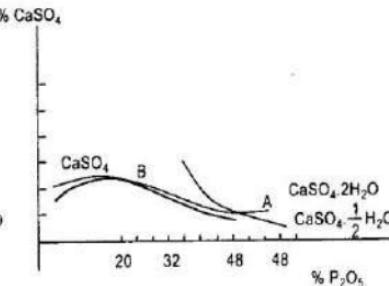
Ở điểm B xuất hiện cân bằng:



Hình 2.14.



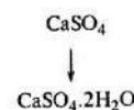
Hình 2.15.



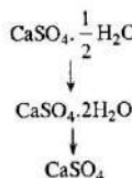
Hình 2.16.

Thứ tự chuyển hoá tinh thể như sau:

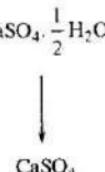
$< 33.75\% \text{P}_2\text{O}_5$



$33.75 \rightarrow 49.0\% \text{P}_2\text{O}_5$



$> 49.0\% \text{P}_2\text{O}_5$



Ở 90°C trong miền $30 - 50\% \text{P}_2\text{O}_5$ độ hoà tan của CaSO_4 nhỏ nhất; từ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ trực tiếp chuyển hoá thành CaSO_4 .

Khảo sát độ hoà tan của các tinh thể trên thay đổi theo nhiệt độ trong miền $25^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}, 90^\circ\text{C}$ cho thấy: độ hoà tan của thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) có điểm cực đại ứng với nồng độ khoảng $14 - 18\% \text{P}_2\text{O}_5$, ở 80°C độ hoà tan này ứng với $1, 10\% \text{CaSO}_4$.

Với hemihydrat, nghiên cứu trên miền nồng độ P_2O_5 trên 25% cho thấy: nhiệt độ tăng độ hoà tan tăng. Cũng như vậy với cả 3 loại thạch cao, hemi và hydrat các đường này đều gần nhau song song.

Những nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ cho thấy: Quá trình chuyển dạng tinh thể quyết định bởi nhiệt độ và nồng độ axit, nhiệt độ tách nước khỏi tinh thể CaSO_4 ngâm nước càng thấp nếu nồng độ axit càng cao.

Ví dụ: hệ $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chuyển $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ở 107°C ; ở nồng độ axit photphoric $33.3\% \text{P}_2\text{O}_5$ nhiệt độ này là 80°C ; ở nồng độ $49\% \text{P}_2\text{O}_5$ nhiệt độ này là 25°C .

Quá trình chuyển hoá $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ thành CaSO_4 cũng theo quy luật ấy.

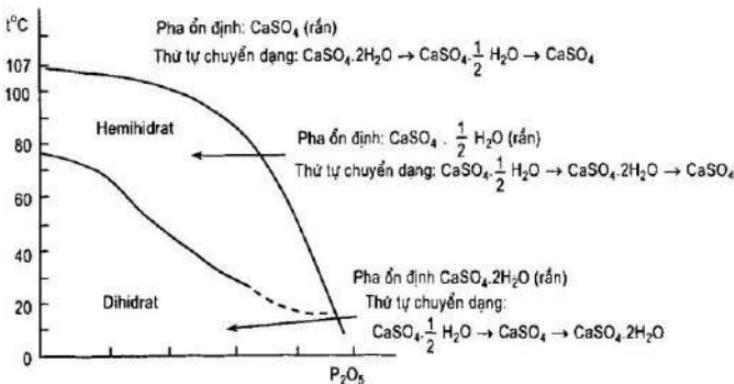
Hệ $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ điểm chuyển hemi - khan ở 66°C , ở $33.75\% \text{P}_2\text{O}_5$ điểm chuyển hạ xuống 25°C .

Có thể tóm tắt trong bảng sau:

Nhiệt độ °C	Nồng độ P_2O_5 % ở điểm cân bằng	
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 1/2H_2O + 1.5H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot H_2O$
25	49	33,75
40	45	26,50
60	40	11,04
66	-	0
80	33	
107	0	

Đưa lên đồ thị (hình 2.17).

Đương nhiên sự pha lẩn cation, anion tạp chất có ít nhiều ảnh hưởng đến giá trị cụ thể của các điểm. Song về cơ bản có thể dựa vào các kết quả nghiên cứu như trên nhằm xác định điều kiện để đạt sản phẩm cuối cùng ở thể rắn theo ý muốn.



Hình 2.17.

2. Những vấn đề công nghệ

Về nguyên tắc: đây là phản ứng hệ rắn lỏng, thể rắn cần nghiên mịn trước phản ứng. Nhiều cơ sở ứng dụng quặng kích thước khác nhau. Các xưởng cũ thường nghiên tới 0,074 mm (60% qua sàng 200), có nơi giữ 60% qua sàng 100 (theo ISO-565). Phản ứng trong hệ thùng trộn (lý tưởng) ghép nối tiếp (thường 4 ÷ 6 thùng phản ứng), dòng liên tục.

Nguyên liệu: quặng, H_2SO_4 (75%), axit photphoric loãng đưa vào thùng phản ứng I, trải qua lần lượt các thùng tiếp nối; (để giữ điều kiện tối ưu về nồng độ SO_4^{2-} , thường 85 + 90% lượng axit sunfuric đưa vào thùng đầu còn 10 + 15% bổ sung vào thùng thứ II).

Nồng độ axit tự do ở thùng I: 20 g/l;

Nồng độ axit tự do ở các thùng sau: 10 g/l dần giảm tới hết.

Rất ít cơ sở sử dụng một thùng phản ứng.

Dây chuyền sản xuất với sản phẩm thạch cao (dihydrat) thùng thứ nhất có nhiệt độ $95 + 100^{\circ}\text{C}$, kết tinh CaSO_4 khan, các thùng sau giữ $75 + 80^{\circ}\text{C}$, kết tinh thạch cao với tinh thể lớn.

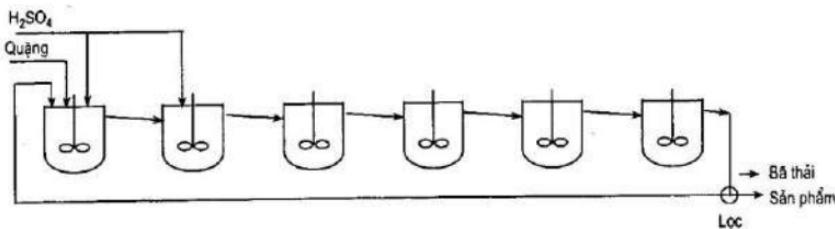
Dựa vào nhiệt phản ứng, thông trực tiếp hơi nước vào thùng, khi cần có hệ thống làm lạnh bằng nước để điều chỉnh nhiệt độ các thùng phản ứng.

Thời gian phản ứng từ 4 + 8 giờ.

Sản phẩm phản ứng, cuối cùng qua lọc - lọc là công đoạn khó khăn, nặng nề nhất dây chuyền. Hoặc lọc bằng tải, hoặc lọc trống quay - chân không, một bước hoặc hai bước.

Cũng có một số dây chuyền, phản ứng bằng axit sản phẩm ở thùng đầu tiên, bổ sung H_2SO_4 ở phần sau.

Hình 2.18 giới thiệu hai sơ đồ (mang tính nguyên tắc này).



Hình 2.18.

Hình 2.19, 2.20 là các sơ đồ tương ứng với các vị trí bổ sung H_2SO_4 khác nhau.

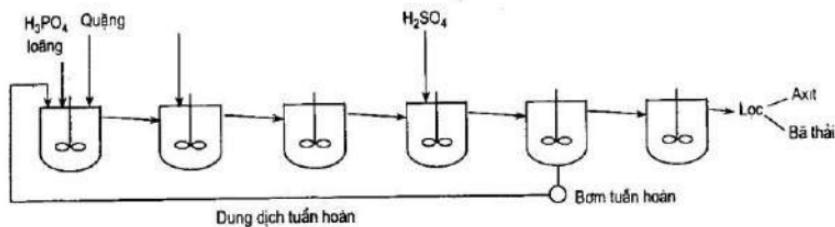
Nồng độ axit sản phẩm, do cần không chế điều kiện tối ưu cho kết tinh $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, thường chỉ đạt 25%.

Cũng có trường hợp dùng H_2SO_4 nồng độ 93%, khi đó có thể sử dụng một lượng lớn nước rửa bã rắn trên màng lọc rồi quay trở lại hệ thống, tránh tổn thất axit photphoric đi theo bã. Theo đó nồng độ sản phẩm cũng chỉ giữ ở mức 25%.

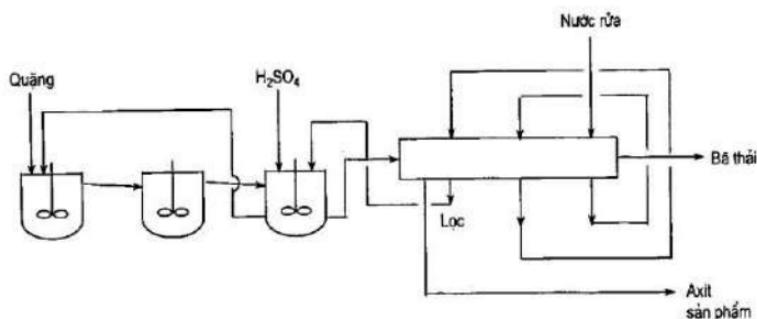
Hiện nay như không có dây chuyền CaSO_4 khan.

Dây chuyền hemihydrat có khả năng chế tạo axit nồng độ cao hơn tới 40% - 50%. Phản ứng ở nhiệt độ $98^{\circ}\text{C} + 100^{\circ}\text{C}$.

Hình 2.20 cho một ví dụ về công nghệ này.



Hình 2.19.



Hình 2.20.

Dưới đây là định mức tiêu hao cho 1 tấn P_2O_5

Sản phẩm	Axit photphoric (quy mô 534 t/ngày) theo P_2O_5	Dihydrat	Hemihydrat
Quặng 32% P_2O_5	t/t	3,29	3,29
H_2SO_4 100%	t/t	2,80	2,78
Đá vôi	t/t	0,15	0,17
Chất chống sủi bọt	USD *	0,5	0,5
Điện năng	kWh/t	100*	80
Hơi nước	t/t	Trong đó 10 kWh dành cho cỗ đặc 1,95 Trong đó 1,75 dành cho cỗ đặc	0,6

* Theo giá 1993 ở Tây Âu

Cũng có dây chuyển hai bước: hemidihydrat, tái kết tinh hemi thành dihydrat (HRC), một số thùng phản ứng dầu tạo điều kiện kết tinh hemihydrat, các thùng phản ứng kế tiếp tạo điều kiện chuyển pha từ hemi sang dihydrat, tuy cuối cùng nồng độ axit cũng không cao lên được, song sản phẩm thạch cao khá sạch có thể sử dụng như một chất chậm đóng rắn trong công nghiệp xi măng.

Các dây chuyển này xuất hiện nhiều ở Nhật như Mitsubishi Chemical Industries Ltd.; Nippon Konkan KK, Nissan chemical Industries Ltd.

Cũng xuất hiện dây chuyển dihydrat - hemihydrat (DHH) - phản huỷ trong điều kiện dihydrat sau đó chuyển hemihydrat, nâng nồng độ axit lên 35% (so với nồng độ cực đại dihydrat: 32%).

Về mặt công nghệ cần lưu ý:

Vấn đề chọn quặng: Quặng hàm lượng P_2O_5 thấp không kinh tế, tỉ lệ CaO / P_2O_5 cao dẫn tới tiêu tốn nhiều H_2SO_4 ; MgO cũng vậy, ngoài ra hàm lượng cao gây khó khăn cho quá trình kết tinh và kết tảng khi lọc; oxit kim loại hoá trị 3, trên 2% gây tổn thất do kết tủa photphat sắt - nhôm; các chất hữu cơ, CO_2 gây hiện tượng sinh bọt; SiO_2 cùng với fluo hình thành SiF_4 , song cũng nên dù để chuyển F sang SiF_4 , tránh còn dư HF - một hỗn hợp khí ăn mòn rất mạnh, với những dây chuyển tái kết tinh hemihydrat thành dihydrat, strongti và họ Lanthanit cản trở quá trình chuyển tinh thể này.

Vấn đề hợp chất của fluo. Fluo trong quặng chuyển 75% sang dung dịch - cho nên trong axit sản phẩm thường có nồng độ fluo từ 0,8 + 1,5% (ở dạng H_2SiF_6), sau cần bổ sung 30 + 40 g NaCl cho 1 lít axit để kết tủa:



Giảm fluo trong axit xuống 0,2 + 0,3%.

Phần còn lại bay theo khí, cần xử lý triệt để bằng hấp thụ với dung dịch hấp thụ là nước, trong các tháp rỗng, tháp đệm, thiết bị hấp thụ kiểu cyclon hoặc ống venturi.

Trong nhiều loại quặng còn có uran - có loại quặng đạt tới 300 ppm (theo khối lượng) U. Trong quá trình trích ly 80% - 90% uran chuyển vào dung dịch axit.

Có thể tách phần uran này (trường hợp giàu uran và nhu cầu lớn) bằng phương pháp chiết (trích ly), ví dụ dùng những dung môi octyl pirophotphoric axit (OPPA), di(2-ethyl-hektil)photphoric axit (DEPA), trioctyl phosphin oxit (TOPO) và octilphenylphotphoric axit (OPAP).

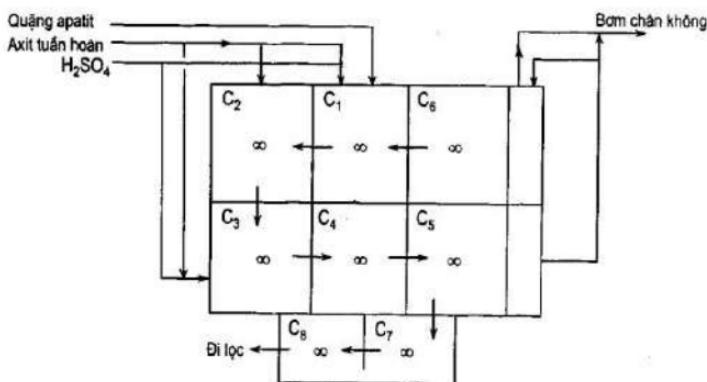
Quá trình chiết diễn ra trong một chuỗi 6, 7 bậc chiết, sau đó chuyển sang dạng oxit U_3O_8 .

Về thiết bị: một hệ thiết bị phản ứng kiến trúc lồng lộng là thiết bị trung tâm của dây chuyển. Trước kia thường dùng loại thùng có đường kính 4 m, bằng thép trong lót gạch chịu

axit, nắp bằng gỗ có ống thoát khí, ống hơi nước...

Cũng có loại bằng thép, trong lót cao su và cuối cùng là một lớp gạch cacbon, nắp bằng tấm phủ ebonit hoặc polyeste.

Việc bố trí thùng, đơn giản nhất là theo chuỗi bậc thang hoặc ghép thành một khối (như hình 2.21) của hãng Prayon Mark IV. Cũng có những loại thiết bị bố trí thành một khối hình trục chia thành nhiều buồng, gặp ở Rumani trước đây, hoặc của Jacobs - Dorco II. Cũng có loại dùng 1 thùng phản ứng với cơ cấu đảo trộn đảm bảo tiếp xúc rắn - lỏng và thoát khí như của Rhone Poulence, Somerville...



Hình 2.21. Bố trí chùm thiết bị phản ứng (mặt bằng).

Nguyên tắc cơ bản của thiết kế vẫn là đảm bảo trộn đều, điều kiện nhiệt độ, các điều kiện khác phục vụ do tạo dạng tinh thể theo thiết kế và thời gian phản ứng.

Thiết bị quan trọng nhất, tổn kém nhất, phức tạp nhất vẫn là thiết bị lọc: Phân ly tách, rửa thu hồi bã thải, tách axit sản phẩm. Thường dùng thiết bị lọc kiểu trống quay, phổ biến hơn là kiểu băng tải, với những vùng có nhiệm vụ lọc, rửa với các loại dung dịch rửa khác nhau: vùng thu hồi axit 30 ± 32%, vùng thu hồi axit 20 ± 22%, phần thu hồi axit 5% (rửa bằng nước); kèm một hệ thùng gom dung dịch và bơm chuyển axit pha từ vùng này sang vùng khác.

Cũng có thể bố trí thành băng tải trải dài theo dây chuyên, cũng có thể ở dạng đĩa quay, như thiết bị lọc của Ucego.

Có thể tìm thấy nhiều dáng vẻ khác nhau tuỳ từng hãng, song nguyên tắc chỉ một: Phân ly bã với tổn thất P₂O₅ thấp nhất, các loại ống, bơm đều dùng thép đặc biệt với thành phản phổ biến là pha Cr, Mo...

3. Vấn đề chế tạo axit photphoric sạch từ axit sản phẩm nói trên

Vấn đề này chỉ đặt ra đối với axit thu được từ phương pháp ướt và cung cấp cho những nhu cầu đặc biệt. Ví dụ sản xuất tripoliphosphate cho tẩy rửa, rất cần tách các ion - chủ yếu là kim loại, gây màu; sản xuất thức ăn gia súc, cần loại bỏ chất độc như các chất hữu cơ, fluo, acsen, kim loại nặng...

Thông thường gặp các quá trình làm sạch sau:

- Loại bỏ các chất hữu cơ, thực ra có thể loại bỏ từ khâu sấy nguyên liệu ở nhiệt độ cao. Một phần còn lại qua các phản ứng oxy, khử thường chuyển thành C, làm axit có màu đen.

Biện pháp phổ biến nhất là qua hấp phụ bằng than hoạt tính.

- Loại bỏ fluo: đưa thêm silic và hơi nước vào axit 54% P_2O_5 đẩy fluo ra ở dạng hơi, qua rửa và xử lý tiếp.

Hoặc dùng các dung môi, ví dụ dùng metanol, ion kim loại kiềm, có thể chuyển thành các loại muối có độ hòa tan kém hơn, có nơi dùng axeton, methyl ethyl xeton... các loại rượu bậc thấp.

Cái khó của phương pháp này là tách dung môi khỏi axit sau tinh chế.

Hoặc dùng dung môi - chiết trong hệ lỏng-lỏng. Ví dụ quá trình Prayon dùng hỗn hợp diisopropyl - ethe (PIPE) và tri-n-butyl photphat (TBP) tách F, SO_4 và As... Quá trình Albright và Wilson, sau khi cô đặc đến tổng nồng độ axit đến 74 + 80% ($%H_3PO_4 + %H_2SO_4$, 54 + 75% P_2O_5), trộn dung môi chiết: methyl isobutyl xeton (MIBX) tách các tạp chất có hai trên.

Có lẽ vấn đề chính, khả thi là đảm bảo axit mất màu bằng than hoạt tính.

§5. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT SUPE PHOTPHAT

Supe photphat - còn gọi là photphat đơn là một loại phân khoáng dạng bột màu xám xanh; thành phần chủ yếu là muối mono canxi photphat $Ca(H_2SO_4)$ hoàn toàn tan trong nước và thạch cao khan $CaSO_4$, ngoài ra còn một lượng nhất định axit photphoric tự do, một số photphat (sắt, nhôm...), axit silic và một số tạp chất.

Chính phần hòa tan này giúp thực vật dễ hấp thụ, vì vậy chất lượng phân bón tốt xáu là tuỳ hàm lượng P_2O_5 có khả năng tan trong nước, hoặc còn gọi là P_2O_5 hữu hiệu. Nếu dùng quặng apatit qua tuyển nổi - quặng tinh, có thể nâng hàm lượng P_2O_5 trong khoảng 16 + 20% (phân hữu hiệu).

Khoảng năm 50 của thế kỷ trước, supe photphat chiếm chừng 60% sản lượng photphat của thế giới; tới 1975 chỉ còn 20%, 1988 chỉ còn 17%. Tính cho đến lúc đó có thể nói sau 16 năm giảm 10%.

Năm 1992 sản lượng ước chừng trên 7 triệu tấn. Cho tới nay gần như không có cơ sở mới xây dựng để sản xuất loại phân này. Ở nước ta hiện tập trung ở 2 công ty "Supe photphat và Hoá chất Lâmtha" và "Supe photphat Long Thành" còn sản xuất loại phân này.

Nhiều nhà khoa học cực lực phản đối việc xây dựng tiếp hoặc mở rộng quy mô vốn có của các cơ sở sản xuất loại phân này.

Sản xuất sở dĩ còn tồn tại do: Quá trình sản xuất đơn giản, có thể xây dựng ở mọi quy mô - thậm chí theo phương pháp "vườn" ở một số hợp tác xã; đầu tư rất ít; một số vùng thô nhưỡng thiếu nguyên tố sunfua P_2O_5 , canxi...

Phân SP cung cấp S dưới dạng $CaSO_4$, vì vậy vẫn được sử dụng. Ví dụ một số vùng của Australia, New Zealand, Mỹ, Brazil cũng có một số vùng mỏ quá nhỏ không đáng để đầu tư lớn, trong khi nhiều vùng công nghiệp có dư H_2SO_4 thải.

Ngược lại, hàm lượng P_2O_5 quá thấp - chi phí phân phối quá nặng, hàm lượng thạch cao khan lớn - với một số vùng đất có thể gây thoái hóa; nhất là gần đây DAP, MAP xuất hiện với một khối lượng lớn, giá cả chấp nhận được, cộng thêm nguồn H_2SO_4 ở nước ta khan hiếm... Đó là những nguyên nhân dẫn đến sự thoái giảm sản lượng cùng ý kiến phản bác.

Theo quy định của European Council Directive^(*) 76/116/EEC: yêu cầu đối với SP là có 16% P_2O_5 tan trong citrat amon và trong đó 93% tan trong nước.

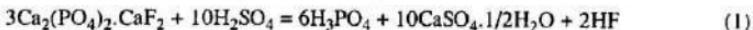
1. Những vấn đề về nguyên lý của quá trình chế tạo

Hầu hết đều đi từ nguyên liệu: quặng apatit. Apatit phản ứng với axit sunfuric:

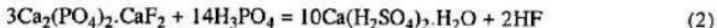


Thực ra phản ứng xảy ra theo 2 giai đoạn.

Trước hết hình thành axit photphoric:



Sau đó phần apatit chưa phân hủy sẽ phản ứng với H_3PO_4 :



Trong điều kiện thiết bị phản ứng - theo thói quen gọi là thùng "hoá thành" có thể coi như hai phản ứng này diễn ra đồng thời do quá trình là liên tục.

Qua khảo sát, nếu sử dụng H_2SO_4 theo hệ số tỉ lượng của phản ứng tổng quát: 70% apatit phản ứng theo phản ứng (1), 30% còn lại sẽ phản ứng với H_3PO_4 (phản ứng 2).

Càng dư axit sunfuric, phản ứng (1) chiếm tỉ trọng càng lớn.

Ví dụ: 3 mol $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ và 11,5 mol H_2SO_4 , phản ứng giai đoạn 1 kết thúc có 80% P_2O_5 được tách ra.

^(*) Quy định của hội đồng Châu Âu.

Phản ứng đã đề cập đến: về nguyên tắc, sau phản ứng giai đoạn I, nếu còn dư H_2SO_4 , ở trạng thái tự do, không thể xảy ra phản ứng giai đoạn II vì monocanxi photphat vừa hình thành sẽ phản ứng với axit dư này.



Như vậy một vấn đề cần lưu ý là lượng axit sử dụng cho phản ứng (xem bảng 2.1).

Bảng 2.1

Lượng axit dùng % trọng lượng, n	Hiệu suất phản ứng, %	Hàm lượng P_2O_5 tự do, %
68	83	11,4
70	85	11,7
72	88	12,0

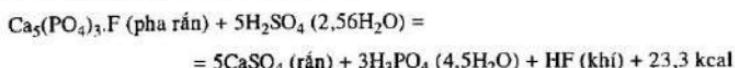
Như vậy nếu lượng H_2SO_4 dùng nhiều, sau phản ứng cần dùng tác nhân kiềm để trung hòa.

Thường chú ý định mức tiêu hao axit: lượng axit cần để phản ứng 100 kg quặng. Lượng axit hơi dư, đảm bảo toàn bộ hợp chất của canxi (ngoài apatit) chuyển sang $CaSO_4$. Lượng axit này cần tính đến yếu tố giảm định mức tiêu hao tối đa đến mức có thể; đảm bảo sản phẩm của phản ứng không quá nhão, quá rắn theo yêu cầu về tính chất vật lý của sản phẩm.

Thường tính định mức tiêu hao H_2SO_4 theo phản ứng với các thành phần chủ yếu P_2O_5 , CO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 và chọn quá lượng 10% so với tỷ lượng trong các phản ứng trên.

Cuối giai đoạn I, hiệu suất phản ứng đạt 70 - 80%, khi đó pha lỏng chiếm 40% trọng lượng của canxi photphat, nồng độ axit photphoric chừng 42%.

Phản ứng phản ứng tỏa nhiệt, có thể tính theo:



Thường nhiệt phản ứng làm tăng nhiệt độ lên 100 - 115°C. Nhiệt độ axit đưa vào thùng phản ứng ít ảnh hưởng đến thành phần sản phẩm mà chủ yếu ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng, hiệu suất chuyển hoá, tốc độ đóng rắn của sản phẩm và qua đó ảnh hưởng đến tính chất vật lý của phân bón. Thực ra rất khó tìm cơ sở để xác định một cách định lượng nhiệt độ của axit này vì tính chi tiết cần bằng nhiệt khá phức tạp.

Theo kinh nghiệm: nhiệt độ của axit đưa vào phản ứng trong thiết bị liên tục (thích hợp) thay đổi theo nồng độ axit, số liệu như sau:

% H_2SO_4	64	65,6	67	68,5
Nhiệt độ H_2SO_4 vào phản ứng, °C	65 - 75	60-70	55 - 65	59 - 60

Cũng có một số tác giả nghiên cứu (khá sơ sài) về động học của phản ứng, cho rằng
trở lực của quá trình phản ứng hệ rắn lỏng chủ yếu là quá trình khuếch tán axit qua màng
sản phẩm CaSO_4 trên hạt apatit. Thế thì tốc độ phản ứng quá nhanh (do nhiệt độ cao) gây
lớp màng thạch cao xít, dày sẽ trở ngại cho phản ứng.

Thực ra kết luận qua quan trắc màng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chưa đưa được một quy luật cụ thể.
Cho nên vẫn dựa vào kinh nghiệm chọn nhiệt độ này.

Có điều chú ý nếu nhiệt độ lên đến $170^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$, một phần orthophosphoric, H_2PO_4^-
sẽ mất nước thành axit pirophotphoric $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sản phẩm của những phản ứng trùng hợp
 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ và axit metaphotphoric HPO_3 còn mono và dicarboxy photphat cũng phản huỷ:



Nồng độ của axit cũng ảnh hưởng như nhiệt độ, về mặt nguyên tắc, tăng nồng độ axit
tốc độ phản ứng giai đoạn I tăng nhanh, theo đó tốc độ giai đoạn II cũng vậy: tốc độ tăng,
nhiệt độ phản ứng tăng lượng nước bay hơi tăng, tương ứng tăng nồng độ P_2O_5 hữu hiệu:

Ngoài ra cũng cần quan tâm tới quá trình hình thành CaSO_4 .

Hình thành sản phẩm phản huỷ và kết tinh CaSO_4 là quá trình tiến hành đồng thời.

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ dạng kim thường kèm việc giữ nhiều pha lỏng trong khoảng trống giữa
các tinh thể, trợ giúp cho tinh thể mono canxi photphat lớn lên, cũng giúp cho quá trình
đóng rắn khối phản ứng.

Nồng độ, nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình chuyển thành thạch cao khan:



Việc tạo CaSO_4 trở ngại cho phản ứng, nhà nước làm nhão khối sản phẩm.

Những biện luận trên đều mang tính định tính - chưa có một phương trình động học
nào thể hiện tính quy luật ấy giúp xác định định lượng điều kiện phản ứng. Thực tế đều dùng
axit trong miền 60 - 70% (biến động ít nhiều theo mùa trong năm).

Độ mịn của quặng thường giữ ở $30 \mu\text{m}$ (hoặc $90\% < 100 \mu\text{sàng}$).

Trong công nghiệp thường hình thành 1 cụm phản huỷ: thùng trộn nguyên liệu (một
thiết bị trộn lý tưởng), qua phản ứng hiệu suất phản huỷ đạt 50%, chuyển qua phản ứng tiếp
giai đoạn I và II trong thùng hoá thành. Tuỳ loại quặng thời gian dừng ở thùng trộn vào
khoảng 5, 7 phút; thời gian phản ứng tiếp trong thùng hoá thành cũng biến động từ 40 phút
đến 2 tiếng rưỡi (thường khoảng 1 giờ). Khi đó hiệu suất phản huỷ đạt yêu cầu sản phẩm.
Sau đó trung hoà axit dư, và để phản ứng giai đoạn 2 - một giai đoạn mà tốc độ phản ứng rất
chậm so với giai đoạn 1, tiếp tục phản ứng đến cùng, lưu lại vào đảo trộn trong kho chừng
2 + 3 tuần; sau đó mới xuất xưởng.

Cần lưu ý đến những phản ứng phụ trong quá trình sản xuất. Đáng kể có khoáng ngậm CO_2 ví dụ dolomit. Sẽ phản ứng:



Thực ra với apatit, CO_2 thoát ra không nhiều - thường chọn các loại apatit hàm lượng $\text{P}_2\text{O}_5 > 26\%$, $\text{CO}_2 < 5 - 6\%$.

Với R_2O_3 : $\text{R}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{R}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$



Thường chọn quặng $\text{R}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5 \times 100$ trong miền từ 2 - 4 cao lên một chút, sự thoái giảm P_2O_5 hữu hiệu thể hiện rất rõ nét, SiO_2 hình thành keo.

Với sản phẩm fluo, hình thành HF và



Một phản SiF₄ phản ứng với HF:



Thực ra khi tính toán có thể ghi nhận số liệu kinh nghiệm: 55 - 60% fluo nằm dưới dạng muối kết tủa của axit fluo silicic, nằm trong sản phẩm các khoáng khác như nephelit, titanomanliet, pyrit... hầu như không tan trong axit, nằm lại trong sản phẩm.

2. Vấn đề cân bằng pha trong sản xuất

Trở lại xét độ hoà tan đẳng nhiệt ở nhiệt độ 100°C đối với hệ $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (hình 2.22), như vậy qua hình này cho thấy thành phần pha rắn (loại trừ CaSO_4 , HF và apatit chưa phân huỷ). Có thể hiểu những số liệu này ứng với nghiên cứu trên khoáng hydroxyl apatit.

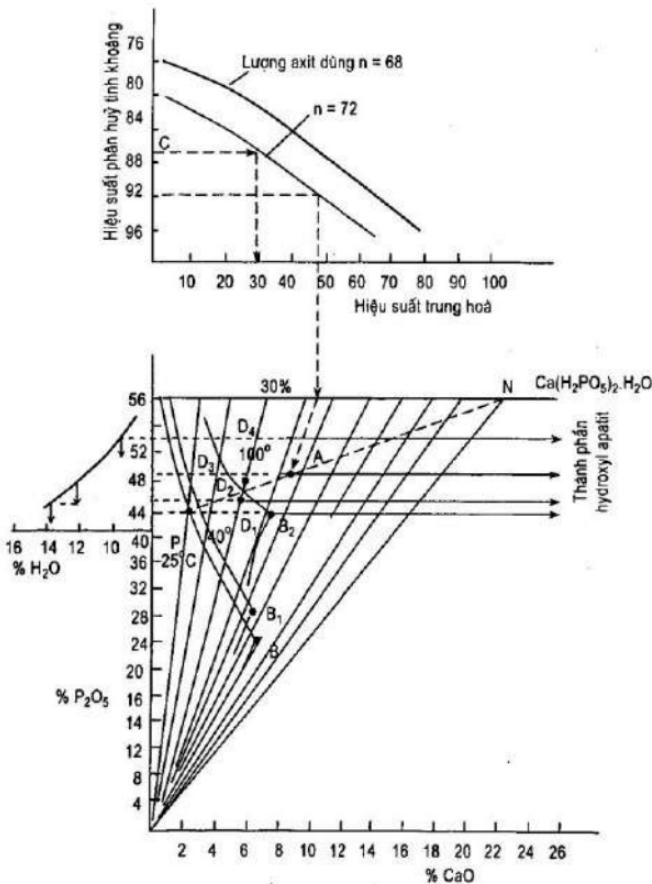
Thành phần hydroxyl apatit ứng với 42,33 P_2O_5 , 55,82% CaO . Điểm pha rắn này nằm phía phải, ngoài đồ thị.

Nơi điểm thành phần pha rắn và các đường hoà tan ở nhiệt độ 10°, 40°, 25°C; theo quy tắc pha đó chính là đường hoà tan của điểm rắn ấy trong axit với nồng độ khác nhau (ghi trên trục tung độ). Chùm đường chéo rẻ quạt, thể hiện mức độ trung hoà và thành phần của hệ.

Ví dụ lượng axit dùng (n) bằng 72, hiệu suất trung hoà 47%, hiệu suất phân huỷ 92% (đối với tinh khoáng), hàm lượng nước 12%. Ở 100°C thành phần hệ ở điểm A (46,2% P_2O_5 , 8,5% CaO).

Để xác định thành phần hệ cần biết: hiệu suất trung hoà và nồng độ P_2O_5 trong pha lỏng của hệ phản ứng.

Khi lượng axit dùng $n = 72$, ở thùng hoá thành hiệu suất phân huỷ tinh khoáng bằng 87% (điểm C).



Hình 2.22.

Đường hiệu suất trung hoà 30% cắt đường hoà tan lần lượt ở D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , đóng ngang sang đó thì % H_2O cho biết hàm lượng nước trong superphotphat lần lượt bằng 16, 14, 12 và 9%.

Điểm D_1 (ngâm 16 % nước) nằm trong vùng không bão hòa.

Điểm D_2 , D_3 , D_4 (ngâm 14% nước và dưới 14% nước) nằm trong miền kết tinh của monocanxi photphat, ngâm càng ít nước điểm càng xa đường cân bằng pha $100^{\circ}C$.

Như vậy hàm lượng nước càng cao (trên 16%) trong thùng hoá thành nhiệt độ 100°C hoặc cao hơn 100°C không có khả năng kết tinh monocanxi photphat (H_2O)

Hàm lượng nước ít hơn, có khả năng kết tinh; càng ít kết tinh càng dễ.

Khi tháo sản phẩm khỏi thùng hoá thành, xuống băng tải, nhiệt độ lập tức hạ xuống, điểm hổn loạn vào miền kết tinh của $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, nghĩa là trong hệ quả bão hòa này có tinh thể $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ và dung dịch nước ót axit photphoric.

Muốn tìm thành phần của dung dịch nước ót, vẽ thêm một tia kết tinh. Từ điểm N ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) ứng với 22,22% CaO và 56,34% P_2O_5 vạch một đường qua điểm thành phần hệ, ví dụ D₂. Giao điểm của tia ND₂ với đường đẳng nhiệt ở 25°C (P) đó chính là điểm cân bằng rắn - lỏng, thành phần P chính là thành phần của nước ót.

Điểm B, B₁, B₂ chính là điểm (cùng tính) eutecti. Hệ kết tinh monocanxi photphat ngậm I nước và dicanxi photphat $CaHPO_4$.

Tỷ lệ D₂P / PN cho tỷ lệ trọng lượng tinh thể thu được và trọng lượng nước ót.

Cũng từ đồ thị hoà tan có thể xem xét tiến trình phản ứng trong thùng hoá thành theo nguyên tắc diễn biến các quá trình trên hệ cân bằng pha.

Tóm lại với thành phần nguyên liệu xác định, điều kiện nhiệt độ phản ứng và làm lạnh xác định, thành phần sản phẩm là cố định (trừ tạp chất, khoáng chưa phản ứng).

3. Một số vấn đề công nghệ

Về dây truyền công nghệ

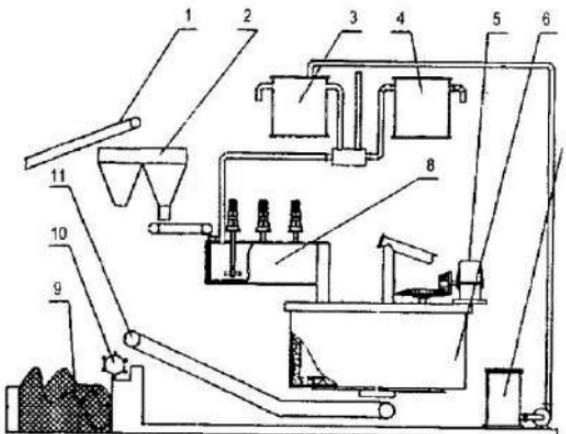
Giai đoạn đầu là nghiên quặng - để nghiên mịn cát sấy khô. Axit sunfuric đặc, pha loãng, trộn H_2SO_4 và quặng trong thùng trộn. Phản ứng trong thùng hoá thành. Sản phẩm tách ra, đánh tro, trung hoà, lưu kho. Khi sản phẩm qua hấp thụ fluo nhằm bảo vệ môi trường.

Hình 2.23 giới thiệu dây chuyền công nghệ (không giới thiệu phần sấy khô, nghiên quặng, thu hồi bụi) của Công ty Supéphotphat và hoá chất Lâm Thao.

Hình 2.24 giới thiệu thiết bị chính "Thùng hoá thành" cùng của nhà máy này.

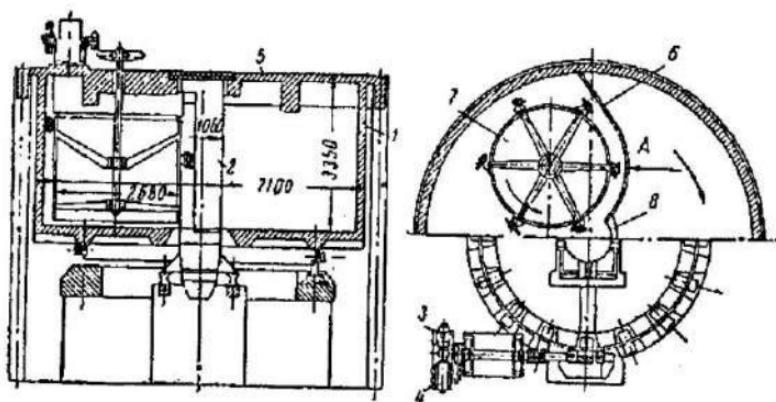
Từ trước tới nay có nhiều dạng thùng hoá thành. Loại tháp gián đoạn: Hoverman (φ: 3500; H: 6500, dung lượng 50 tấn/mẻ, 16 giờ/mẻ; loại phòng hình ống Wenk, loại kiểu thùng phòng di động với dao cắt Beskovden, kiểu băng tải làm việc liên tục Nordengren, loại thùng hoá thành kiểu vành khắn của Motecatri. Song cho tới nay rộng rãi nhất vẫn là thùng hoá thành Moriz - Standaert (hình 2.24).

Thiết bị làm việc liên tục, điều kiện ổn định, chất lượng sản phẩm cao, có thể dùng axit đặc, dễ thao tác, điều khiển.



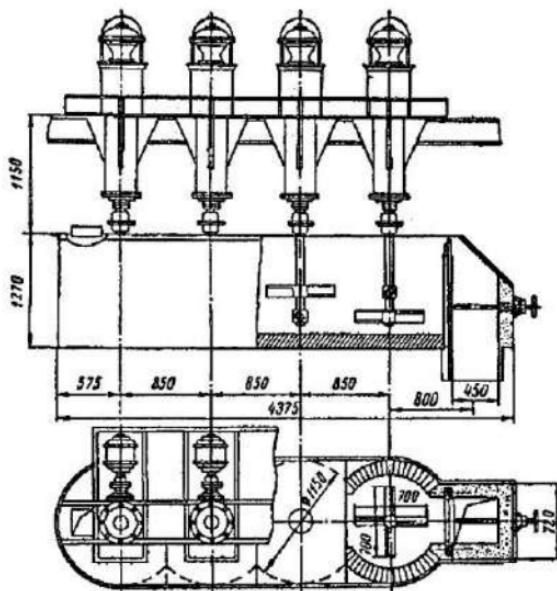
Hình 2.23. Dây chuyền công nghệ (không giới thiệu phấn sấy khô, nghiền quặng, thu hồi bụi) của Công ty Supephotphat và hoá chất Lâm Thao:

1- băng tải; 2- bunker apatit (đá nghiền); 3, 4, 7- thùng chứa H_2SO_4 ; 5- thùng hoá thành (xem hình 2.24); 8- thiết bị trộn (xem hình 2.25); 9- kho chứa supephotphat; 10- đánh tải; 11- băng tải chuyển sản phẩm.



Hình 2.24. Thùng hoá thành Morutz - Standaert:

1- vỏ thép; 2- ống trung tâm bằng gang; 3- mô tơ quay thùng hoá thành; 4- bộ giảm tốc; 5- nắp thùng hoá thành; 6- lá chắn cố định; 7- dao cắt, cạo sản phẩm; 8- trục cam.



Hình 2.25. Thùng trộn, đặt trước thùng hoá thành.

Loại thường gấp, vỏ bằng beton cốt thép hình trụ quay quanh trục gang đúc; trên có nắp gang; một góc có lắp dao cắt, chiều quay của dao ngược với chiều quay của vỏ thùng, tốc độ quay 8 - 10 vòng/phút cạo sản phẩm xuống băng tải.

Loại đường kính thùng hoá thành 7,1 m, cao 3,35 m, quay một vòng mất 2,5 giờ (năng suất 30 tấn supephotphat/giờ); nếu quay trong 1,5 giờ năng suất đạt 50 tấn/ giờ.

Cường độ sản xuất thường ở cỡ 500 - 600 kg/giờ.m³.

Hình 2.25 giới thiệu thùng trộn trước thùng hoá thành (cũng của công ty nói trên). Thường gồm 3 - 4 phòng trộn có máy khuấy. Tốc độ cánh khuấy thùng đầu quặng 5,5 - 7 m/s, các thùng sau 4,5 - 5,0 m/s, đường kính thùng 900 mm, cao 1150 mm (nạp liệu tối 720 mm). Nếu thể tích thùng 1,5 m³, sản lượng khoảng 28 - 29 tấn/giờ.

Định mức tiêu hao phô biến ở mức sau: (cho 1 tấn supephotphat) (20% P₂O₅):

Nguyên liệu:	Quặng apatit	(33% P ₂ O ₅)	kg	626
	Axit sunfuric	(96%)	kg	390
	Điện năng		kWh	19
	Nước		m ³	0,1
	Khí thải		Nm ³	350

Không kể phần nhiệt và năng lượng cho phần sấy - nghiên quặng.

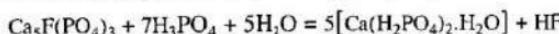
§6. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHOTPHAT KÉP (TSP)

Photphat kép là một loại phân cung chế tạo theo phương pháp axit dạng bột màu xám trắng, hút ẩm mạnh bởi vậy cần lưu ý phòng ngừa kết khói. Thành phần chủ yếu là monocanxi photphat (hoặc dihydro canxi photphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), có ngậm một lượng axit photphoric song không có CaSO_4 . Hàm lượng P_2O_5 tan trong nước gấp đôi supphotphat (36 - 35%). Tuỳ nguyên liệu, hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu lên tới 44 - 48%.

Cũng như SP: quá trình sản xuất đơn giản, thiết bị cũng đơn giản, đầu tư do vậy ít, song ưu điểm hàm lượng dinh dưỡng khá, tuy có ít hơn amophot. Nhược điểm ở tính axit của phân bón: phá huỷ bao giấy, kết khói, không trộn được với ure.

1. Một số vấn đề nguyên lý

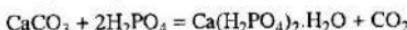
TSP chế tạo từ phản ứng phân huỷ apatit bằng axit photphoric:



hoặc viết ở dạng canxi photphat:



Với các tạp chất trong khoáng:



cũng như với SP, phần F còn lại trong sản phẩm dưới dạng canxi fluo silicat, một phần ở dạng canxi fluorua.

Nồng độ axit photphoric sử dụng cho phản ứng phân huỷ tốt nhất P_2O_5 trong miền 50 - 57%.

Quặng sử dụng kinh tế nhất là loại P_2O_5 trong miền 45 - 50%, song cũng tuỳ tỷ lệ $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ trong quặng quyết định lượng axit dùng và cũng qua đó ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm.

Một số tài liệu giới thiệu các số liệu sau - có thể dùng làm tài liệu tham khảo.

Tỷ lệ CaO P_2O_5 trong quặng	Tổng % P_2O_5 trong nguyên liệu		Hàm lượng P_2O_5 % trong quặng	Tiêu hao tần P_2O_5		Tổng P_2O_5 trong sản phẩm
	Từ quặng	Từ axit		Quặng	Axit 54% P_2O_5	
1,70	24,0	76,0	33	0,73	1,40	47
1,50	27,0	73,0	33	0,82	1,35	46,1
1,35	30,2	69,8	33	0,92	1,29	45,2
1,50	27,0	73,0	28	0,965	1,35	43,0
1,50	27,0	73,0	38	0,71	1,35	48,5

Kích thước quặng đưa vào phản ứng thường 95 - 98% lọt sàng 100.

Nguyên liệu qua trộn trong thùng trộn, thời gian dừng khoảng 1,5 - 3 phút, đưa vào thùng phân huỷ tiếp từ 15 - 90 phút, về cơ bản sản phẩm hình thành khối đóng rắn, đưa vào kho, tiếp tục phân huỷ, hàm lượng nước cuối cùng vào khoảng 14 - 18 %.

Trung hoà phần axit dư bằng bột apatit, sau đó tạo hạt, hoặc mảnh, qua sấy.

Phản ứng tỏa nhiệt, song thực ra nhiệt độ từ 30°C lên đến 70°C, hầu như không làm thay đổi tốc độ của phản ứng.

2. Dây chuyền công nghệ

Thường gặp có hai loại dây chuyền:

Loại dây chuyền ướt: Dùng axit 38% P₂O₅, cùng quặng đã nghiền mịn đưa vào 3 thùng phản ứng kiểu trộn lý tưởng, ghép nối tiếp.

Ra khỏi thùng phản ứng cuối cùng, sản phẩm ở dạng bột nhão; đưa vào thùng quay, trộn cùng các hạt sản phẩm lọt sàng (bột mịn) hình thành các hạt phân TSP; qua sấy thùng quay, sấy đến khô; qua sàng phân làm 3 loại, loại hạt mịn hồi lưu về thùng quay, hạt trung bình đưa đi làm thương phẩm, hạt to qua đập vỡ và quay lại sàng phân loại.

Hiệu suất phân huỷ sau 3 thùng phản ứng khoảng 80 - 85%; hiệu suất cuối cùng đạt 94%.

Loại dây chuyền khô: Dùng axit 45 - 60% P₂O₅. Phản ứng diễn ra trong một thùng trộn hình nón. Quặng đưa vào dạng bột từ định, trung tâm thùng; dùng áp suất cao, nén dung dịch axit qua vòi phun, phun vào thùng trộn theo phương tiếp tuyến.

Trong vòng 2 giây, rắn - lỏng trộn đều. Ra khỏi thùng sản phẩm vẫn ở dạng bột nhão. Rời xuống băng tải, thời gian dừng ở băng tải chừng 75 giây, thực ra chỉ cần 20 giây sản phẩm đã đóng rắn. Dùng dao cạo sản phẩm khỏi băng tải; chất đóng, sàng phân loại được sản phẩm phản ứng.

Theo số liệu của dây chuyền TVA dùng quặng 34% P₂O₅, cứ 2,6 kg axit tinh theo P₂O₅ phản ứng với 1 kg khoáng P₂O₅, nồng độ axit 52% P₂O₅. Thời gian phản ứng trong khoảng 10 đến 30 phút. Sản phẩm vẫn chứa trong kho chừng 2 - 3 tuần, nhằm đảm bảo phản ứng hoàn toàn.

Thường các dây truyền đều gắng đưa sản phẩm ra ở dạng hạt, dạng mảnh nhằm tránh hút ẩm và kết khói, hàm ẩm tối đa của sản phẩm khoảng 5%.

Với hợp chất fluo sản sinh ở thùng trộn, phản ứng, băng tải... đều qua xử lý tương tự dây truyền SP.

Một số cơ sở sản xuất tránh sử dụng axit đặc, dùng trực tiếp axit loãng, phả thêm axit sunfuric đặc... Đương nhiên về mặt nguyên lý sản xuất, công nghệ cũng như chất lượng sản phẩm nằm trung gian giữa SP và TSP.

Một số định mức tiêu hao như sau cho một tấn P_2O_5 :

	Phương pháp pha rắn (dây truyền khô)	Phương pháp pha lỏng (dây chuyên ướt)
Quặng apatit tinh (qua tuyển 39,4% P_2O_5 (t))	2,878	2,163
Nhiên liệu, G - cal	5,250	11,6
Điện năng, kWh	170	168

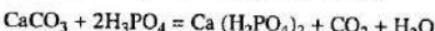
§7. PHÂN LÂN KẾT TỦA

Thị trường thế giới thường gọi với tên precipitated (calcium photphate). Thành phần chủ yếu là dicanxi photphat $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ dạng bột màu trắng, P_2O_5 khoảng 30 - 42%. Rất khó tan trong nước, vì vậy cũng không hút ẩm, tan trong dung dịch xitrat amoni, hiệu quả phân bón đối với đất axit (chua) không kém SP. Dùng bón lót, bón thúc.

Có thể chế tạo loại chất lượng cao, không có độc tố, hàm lượng As_2O_3 dưới 0,001%, fluo dưới 0,2%, dùng làm thức ăn gia súc.

Nguyên tắc của phương pháp chế tạo là dùng sữa vôi (vôi huyền phù trong nước), hoặc đá vôi huyền phù trong nước để kết tủa dung dịch axit photphoric (chiết), lọc, sấy, sàng được sản phẩm.

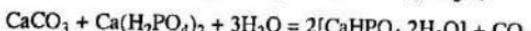
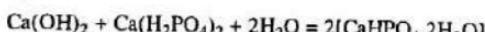
Theo phản ứng chính sau:



Khi axit bị trung hoà, trong môi trường axit yếu, monocanxi photphat thuỷ phân kết tủa dicanxi photphat:



hoặc phản ứng tiếp:

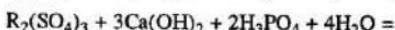
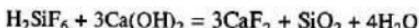


Nếu quá dư CaO , vượt quá tỷ lệ trọng lượng tính theo lý thuyết ($CaO : P_2O_5 = 0.79$), tương ứng độ pH của dung dịch bằng 6,3 sẽ xảy ra phản ứng:



Như vậy một phần chuyển sang dạng tricanxi photphat không tan trong nước cũng như dung dịch xitrat.

Một số tạp chất trong axit xảy ra phản ứng phụ:



Cũng như với SP, tạp chất kết tủa gây hiệu quả xấu với tính chất hoá học cũng như vật lý của sản phẩm.

Tốc độ của phản ứng trung hoà rất cao, dễ tạo thành lớp tricaxi photphat trên mặt vôi, ảnh hưởng xấu tới độ hoà tan của vôi, do vậy trong công nghiệp thường đưa sữa vôi từ từ vào axit và khấy trộn rất mạnh.

Khi đưa 50% lượng sữa vôi tính toán vào axit, độ pH của dung dịch khoảng 3 - 3,2, bắt đầu kết tủa sản phẩm.

Tiếp tục đưa sữa vôi, pH tăng lên 4,6 - 4,8 từ đó độ pH tăng rất nhanh theo lượng sữa vôi đưa vào, để kết tủa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Thực ra tốc độ phản ứng nhanh nhất là với sữa vôi, đến $\text{pH} = 3,8 - 4$ tốc độ phản ứng giảm nhanh.

Giữa $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và CaHPO_4 , độ hoàn tan của tinh thể ngâm 2 nước lớn hơn, cát trống dễ hấp phụ hơn. Vì vậy với sữa vôi, phản ứng tiến hành ở 40°C .

Với CaCO_3 phản ứng ở nhiệt độ cao hơn (50°C). Trên 60°C tinh thể 2 nước sẽ mất nước, hình thành muối khan. Độ axit sau phản ứng càng cao, khả năng kết tủa tricaxi photphat càng ít.

Công nghiệp thường dùng sữa vôi với hàm lượng $\text{CaO} = 50 \div 100 \text{ g/l}$, độ mịn 2%, không lọt sàng $1600 \text{ lô}/\text{cm}^2$.

Nếu dùng CaCO_3 chọn loại trên 95%, tỉ lệ lòng / rắn = 1,5.

Cũng như phản ứng hệ không đồng nhất lòng rắn phản ứng diễn ra trong một chuỗi thùng trộn - thường 5 thùng, thời gian dừng ở mỗi thùng từ 40 - 60 phút.

Sản phẩm qua lọc - thường dùng loại trống quay sấy ở 100°C , cao hơn sẽ tách nước, thậm chí ở 400°C xảy ra phản ứng:



Có thể chia 2 giai đoạn: giai đoạn I phản ứng khoảng 30 - 35% lượng CaO theo lý thuyết. Khi đó một loạt tạp chất F^- , SO_4^{2-} , R_2O_3^- ... đều kết tủa cùng sản phẩm.

Sản phẩm này dùng làm phân bón.

Tiếp tục phản ứng ở giai đoạn II, được sản phẩm tinh khiết hơn, có thể dùng làm thức ăn gia súc.

§8. PHÂN LÂN CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT

Phân lân phân lân chế tạo bằng phương pháp nhiệt đều ở dạng tan trong citrat amon, hàm lượng P_2O_5 trong miền 20 - 35% P_2O_5 , 90 - 98% ở dạng hữu hiệu. Ưu điểm là không hút ẩm, không kết khối, không tốn axit, công nghệ đơn giản. Có thể sử dụng loại quặng chất lượng kém: CO_2 nhiều, P_2O_5 không cao, R_2O_3 lớn một chút cũng được.

Loại lân này rất hợp với đất chua.

Có hai loại:

Loại phân lân nung chảy dạng thuỷ tinh (vô định hình). Kết cấu thuỷ tinh giúp P_2O_5 từ không tan trong quặng, thành tan trong citrat.

Loại nung ở nhiệt độ cao, hình thành những hợp chất tan trong xitrat.

1. Phân lân nung chảy

Ta quen gọi là phân lân nung chảy - còn gọi là phân photphat canxi magie nung chảy (Fused calcium magnesium photphate - CMP). Đây là loại phân chế tạo theo cách nung nóng chảy quặng photphat (apatit) thiên nhiên với khoáng có magie. Đưa hệ nóng chảy ra lò nung, phun nước áp suất cao, làm lạnh đột ngột, sản phẩm chuyển sang dạng thuỷ tinh trong xanh, nghiền mịn (95% lọt sàng 0,15 mm). Hàm lượng P_2O_5 thường trên dưới 19% và 15% MgO . Trên 90% lượng P_2O_5 này hoà tan trong axit citric.

Đã từ lâu, loại phân này được sản xuất ở Trung Quốc, Triều Tiên, Đài Loan, Nam Phi, Braxin và lớn nhất là ở Nhật (ở nước này sản lượng khoảng 500.000 tấn/năm).

Trong những năm 60, Trung Quốc có giúp ta xây dựng một cơ sở với năng suất 3.000 tấn/năm. Sau ta tự mở rộng tới 10.000 tấn/năm tại nhà máy Phân lân Văn Điển, Hà Nội - và trên cơ sở ấy thiết kế xây dựng cơ sở phân lân Ninh Bình mà một số ở quy mô nhỏ tại địa phương (Bắc Ninh, Phú Thọ...) nhằm khai thác apatit chất lượng thấp. Cho đến nay hầu như chưa có một công trình nào công bố một cách thuyết phục về cấu tạo phân tử cũng như tính chất của loại phân này.

Đại thể đó là một hệ nóng chảy bao gồm muối photphat $3CaO.P_2O_5$, một lượng apatit, canxi silicat, magie silicat...

Chất lượng của phân bón tuỳ thuộc hàm lượng vật chất ở trạng thái thuỷ tinh.

Chính vì vậy nhiều vấn đề về động học, phản ứng như cơ chế, tốc độ phản ứng... đều không rõ. Mọi vấn đề kỹ thuật đều dựa trên nguyên tắc: Trên cơ sở đảm bảo hàm lượng P_2O_5 , MgO đạt mức quy định, tìm mọi điều kiện tạo thuận lợi cho hình thành hệ nóng lòng đồng nhất và sau đó làm lạnh đột ngột chuyển một lượng tối đa sản phẩm sang dạng thuỷ tinh như hạ nhiệt độ nóng chảy của hệ khi nung, giảm độ nhớt, làm lạnh nhanh nhằm giảm thời gian kết tinh. Những số liệu công nghệ, do đó đều dựa trên cơ sở thực nghiệm.

Về nguyên liệu: Quặng apatit loại chất lượng kém, hoặc không thuận tiện cho phản ứng theo phương pháp ướt (giàu CO₂): quặng magic silicat như:

Serpentin : Mg₃H₄Si₂O₄ (hiện ở ta thường dùng)

Olivin : (Mg, Fe)₂SiO₄

Garnierit : (Mg, Ni)H₂SiO₄

và Manhezit : MgCO₃

Trong các khoáng này còn lẫn một số hợp chất của Fe, Ni, Mn. Các khoáng magic này, lấy serpentin làm ví dụ đóng một vai trò rất quan trọng trong hạ nhiệt độ nóng chảy của hệ, và độ nhớt của hệ chảy lỏng, cũng như độ hoà tan của sản phẩm trong axit citric.

Tỷ lệ MgO/SiO₂ rất quan trọng, nếu apatit chất lượng kém thường chọn tỷ lệ này trong miền 1 - 1,5, hệ nóng lỏng dễ chuyển sang dạng thuỷ tinh, tăng SiO₂ hoặc giảm MgO đều khó chuyển dạng sang thuỷ tinh, khó tan trong axit citric 2%. Hàm lượng MgO lớn, nâng cao nhiệt độ chuyển lỏng, SiO₂ quá lớn làm tăng độ nhớt.

Nếu apatit chất lượng cao, thường chọn tỉ lệ trong miền 1. Hệ nóng lỏng này ít ăn mòn gạch chịu lửa (xây lò).

Để giữ sản phẩm tan tốt, giữ độ kiềm (tỷ lệ $\frac{MgO + CaO}{SiO_2}$) trong khoảng 2.

Có tài liệu giới thiệu: đổi với mọi loại khoáng, tỷ lệ số phần tử tối ưu như sau:

CaO 3 - 5 mol đổi với 1 mol P₂O₅

MgO 1 - 2

SiO₂ 1 - 2

Theo "Huang", nếu dùng quặng serpentin, để đạt được độ hoà tan lớn nhất trong axit citric của P₂O₅, với quặng cloristmas Island (39%), quặng Lào Cai (33% P₂O₅) tỷ lệ quặng serpentin / apatit trong miền 6 : 10 đến 8 : 10.

Với olivin, theo Moulton tỉ lệ olivin / photphat tốt nhất = 1/2 đổi với photphat montana (30 - 32% P₂O₅); theo Bridger, tỷ lệ ấy bằng 0,45/ 1 với photphat teunesse (33% P₂O₅) và olivin của Nort Carolina (45% MgO, 44% SiO₂).

Nói chung đều là tỷ lệ thực nghiệm, có một điểm chung là quá nhiều CaO sẽ nâng cao nhiệt độ nóng chảy; Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃ làm giảm độ hoà tan, oxit kim loại kiềm tạo điều kiện tốt cho hình thành pha thuỷ tinh, giảm độ nhớt và hạ nhiệt độ nóng chảy. Các khoáng tạp chất như calcit, silic, dolomit, pyrit, glanconit, aragonit trong apatit cũng như Fe₂O₃, Al₂O₃ trong quặng có magie đều không ảnh hưởng tới chất lượng của sản phẩm (ngoại trừ giảm P₂O₅ tổng). Chính đây là ưu điểm của loại phân này.

Phương án sản xuất càng trở nên kinh tế hơn, nếu dùng quặng có hàm lượng Ni cao -

một bên sản xuất phản, phản xí lỏng đáy lò là ferro nikén.

30% lượng fluo trong apatit chuyển sang dạng hơi SiF_4 , HF, cần tiến hành xử lý như các cơ sở chế tạo theo phương pháp ướt. Phản còn lại trong pha rắn không ảnh hưởng tới chất lượng phản sản phẩm.

Lượng nước, áp suất nước phun làm lạnh đột ngột ảnh hưởng tới hình thành trạng thái thuỷ tinh. Cũng không có một kết quả nghiên cứu sâu và toàn diện về điểm này.

Trong công nghiệp sử dụng các loại lò chủ yếu sau đây để nung chảy nguyên liệu.

Lò điện: Cấu tạo tương tự lò thăng hoa photpho hoặc chế tạo đất đèn - thực chất là lò hồ quang.

Cho 1 tấn sản phẩm, riêng cho lò điện tốn 850 kWh; 10 tấn nước làm lạnh (nước này có thể sử dụng tuần hoàn).

Loại thứ hai là lò cao (hiện sử dụng rộng rãi ở nước ta). Loại lò sản lượng 30 tấn/ngày, thường đường kính 2400 mm, cao 13.000 mm, gió thổi vào lò từ bụng lò.

Nguyên liệu gồm quặng apatit, khoáng magie ở dạng cục: theo tiêu chuẩn đảm bảo trở lực đối với gió để quy định cụ thể, nhiên liệu thường dùng than cốc (hàm lượng tro thấp, nhiệt trị cao, song do giá thành cao ở ta đã sử dụng antraxit đóng bánh).

Ở vùng nhiệt độ cao nhất - cỡ 1400°C - nguyên liệu chảy lỏng, đồng nhất.

Vò lò lót gạch, vùng nhiệt độ cao có thể dùng bọc nước sè hiệu quả hơn về mặt nhiệt lượng - nếu dùng lò gió nóng, dùng khói lò nâng nhiệt độ gió trước khi đưa vào lò.

Một số nơi sử dụng lò đứng hoặc lò điện, đưa thêm khoáng chứa Ni vào lò, ví dụ khoáng sunfua Fe - Ni; peulaudit (20 - 25% Ni, 60 - 66% Fe, 14 - 17% S), kết quả được phản lan và ferro nikén - tiếp tục gia công, được nikén.

Loại lò thứ 3 là lò cyclon, lò bằng thép, lót gạch crom - magie.

Quặng đưa từ nóc lò, vòi đốt đặt theo hướng tiếp tuyến với thành lò, chuyển động với tốc độ rất cao ($60 - 70 \text{ m/s}$), nhiệt độ khói ra khỏi lò chừng $1350^{\circ} - 1450^{\circ}\text{C}$, lẩn bụi: khoảng 15 g/m^3 , fluo $2 - 3 \text{ g/m}^3$. Nhiên liệu dùng dầu hoặc khí.

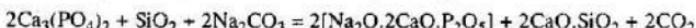
Với loại lò cường độ $150 - 420 \text{ kg/m}^3/\text{giờ}$, nhiệt độ cao nhất cỡ $1400 - 1500^{\circ}\text{C}$. Sản phẩm qua phun nước cao áp, làm lạnh trực tiếp khói lò qua nồi hơi, lò gió nóng và xử lý tiếp.

2. Phản lan thiêu kết

Người ta còn gọi là phản "Rhenania photphat" hoặc "alkaline thermophosphate", chế tạo bằng cách nung ở nhiệt độ cao - thường trong lò quay khoáng photphat - với soda hoặc các muối kiềm (sunfat kim loại kiềm, sunfit của kim loại kiềm hoặc muối kali).

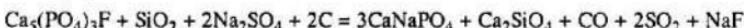
Bổ sung thêm SiO_2 và soda, Na_2O thay thế CaO trong tricacxi photphat, SiO_2 phản

ứng với CaO bị thay thế thành canxi silicat theo phản ứng chính sau:

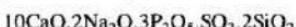


Canxi photphat và silicat hình thành một loạt khoáng: $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, hoặc nếu dư CaO và thiếu SiO₂ còn hình thành khoáng $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Hầu hết các khoáng trên đều hòa tan trong axit citric. Nếu dùng sunfat kiềm, phản ứng diễn ra tương tự:



Nếu dư NaSO₄ và có tạp chất, thì sản phẩm có thể được viết dưới dạng:



Nếu dùng sunfat (ở những nước giàu sunfat thiên nhiên) có thể liên hợp sản xuất axit sunfuric.

Cũng có nơi dùng aragonit (CaCO_3) hoặc silicat kim loại kiềm thay thế soda hoặc sunfat.

Phương pháp chế tạo không phức tạp. Nghiền quặng photphat với soda, đưa vào lò quay, nung ở $1100 - 1200^\circ\text{C}$, sản phẩm ở dạng thiêu kết thành khối, làm lạnh và nghiền tối hạt dưới 0,15 mm.

Sản phẩm có hàm lượng P₂O₅ trong miền 28 - 30%, hầu hết đều tan trong axit citric, ngay cả khi còn một lượng đáng kể fluo trong phân bón. Một số nơi còn bổ sung magie và bo trong quá trình tạo hạt từ kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; thường có trong nước ớt trong công nghệ muối biển) và borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, một loại khoáng kết tinh đơn tà).

Một số nước nhiệt đới cho rằng với vùng đất axit của họ sử dụng loại phân kiềm này còn tốt hơn sunfat photphat. Ví dụ Costarica, Liberia, Congo, Zaia, Malawi...

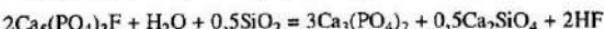
3. Phân lân khử fluo

Hiện có hai phương pháp chế tạo phân lân khử fluo:

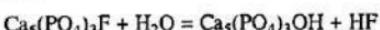
Một: Nung nóng chảy apatit (fluo), cát trong hơi nước tách fluo.

Hai: Cũng như phương pháp thứ nhất, song lượng hơi nước tham gia môi trường phản ứng rất lớn.

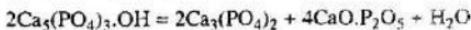
Có thể viết phương trình phản ứng dạng tổng quát như sau:



Cũng có một số nghiên cứu giải thích cơ chế của phản ứng như sau: Nếu không có SiO₂, trong hơi nước, ở nhiệt độ 1400°C nhóm hydroxyl sẽ thay thế fluo, chuyển fluo apatit thành hydroxyl apatit và tách fluo.

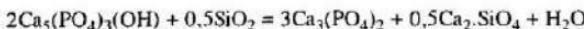


Sau đó hydroxyl apatit tiếp tục phân huỷ:



Ở nhiệt độ cao: dạng α -tricancxi photphat qua điểm chuyển dạng tinh thể $\rightarrow 1180^\circ\text{C}$. α chuyển dạng β -tricancxi photphat. Như vậy ở nhiệt độ thấp chủ yếu dạng β . Chỉ có dạng α tan trong axit citric và citrat.

Khi có SiO_2 sẽ kết hợp với hydroxyl apatit:



Có silic nhiệt độ chuyển dạng từ α sang β thấp hơn nhiều và tốc độ chuyển pha do đó cũng rất thấp. Kết quả sản phẩm nung luyện, cho dù làm lạnh ở nhiệt độ môi trường vẫn giữ nguyên dạng α - tan trong axit citric.

Có SiO_2 , có thể thấy chắc chắn sẽ giúp cho quá trình tách fluo ra dạng SiF_4 như thường gặp ở các quá trình chế tạo phản lân từ fluo apatit.

Đứng về mặt cân bằng pha, trên hệ $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ thấy rõ, có khả năng hình thành nhiều pha khoáng, tùy thuộc lượng SiO_2 tham gia phản ứng. Thực tế sản xuất cho thấy chỉ cần một lượng nhỏ SiO_2 bổ sung vào phản ứng (ví dụ theo hệ số tỉ lượng của phản ứng đang tổng quát, ở 1450°C thậm chí ít hơn: ví dụ 2% (so với tổng lượng khoáng - theo trọng lượng), cao nhất là 3 - 8% là đủ để chuyển hết P_2O_5 sang dạng hòa tan trong axit citric hoặc citrat. Với loại phản lân khử fluo có 18 - 38% P_2O_5 , còn 0,05 - 0,4% F. Loại sản phẩm này có thể sử dụng làm thức ăn gia súc.

Có những nghiên cứu đã đưa vào sản xuất, bổ sung H_3PO_4 vào phoi liệu nhằm nâng cao hơn hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của phản bón, điều này không làm thay đổi cơ chế phản ứng và chắc hiệu quả ít, ngoài ra cũng có một số công trình nghiên cứu về tốc độ của phản ứng và ảnh hưởng của SiO_2 , hơi nước đối với tốc độ của phản ứng trên một loại khoáng apatit cụ thể. Song cũng chưa thấy nêu được một quan hệ mang tính định lượng mà có tính chất thực nghiệm. Tuy vậy cũng có giá trị tham khảo để thiết kế lò phản ứng.

Ví dụ: Sản xuất trên quặng apatit kola - apatit gốc macma (40,84% P_2O_5 , 53,46% CaO , 3,10% F), bổ sung 2% SiO_2 , nung trong lò quay ở nhiệt độ 1420°C , hơi nước chiếm 10 - 15% trọng lượng pha khí, thời gian phản ứng 20 phút; được sản phẩm phản bón 32 - 36% P_2O_5 hữu hiệu, 0,1 - 0,3% fluo.

Nâng hàm lượng SiO_2 lên 5 - 8%, kết quả giảm hàm lượng P_2O_5 tổng xuống rất nhiều, thậm chí tới 20%.

Hiện sử dụng lò đứng, lò quay, lò cyclon để thực hiện phản ứng, tùy điều kiện cụ thể. Có thể dùng các loại nhiên liệu khí, lỏng, trường hợp dùng dầu FO, quá trình đốt hình thành hơi nước, không cần bổ sung hơi nước.

Ở nước ta, trước đây một số cán bộ đã sản xuất thử nghiệm trên lò quay của nhà máy xi măng, song chưa đưa được vào sản xuất.

4. Xi Thomas

Là xi của quá trình luyện thép.

Gang thường có một lượng photpho nhất định, lượng photpho này không thể dễ tan trong thép, vì vậy quá trình luyện thép nhất là lò chuyển basic, đưa photpho sang xi luyện thép, đôi khi trong lò bằng đưa thêm quặng photphat để tăng hàm lượng P_2O_5 trong xi.

Tùy nguyên liệu, thành phần xi có thể khác nhau, lấy một số liệu làm ví dụ:

Thành phần xi kiêm (tính theo trọng lượng):

P_2O_5 : 15 - 20 % Al_2O_3 : 0,5 - 2,5% CaO : 42 - 45% Fe_2O_3 : 9 - 13%

SiO_2 : 4 - 6% MnO : 3 - 6 % MgO : 2 - 4 %

Đây là phần thải của luyện thép, nghiên mịn ta được phân bón, P_2O_5 trong xi chủ yếu ở mấy dạng canxi silicophotphat như khoáng silico caenotit ($5CaO.P_2O_5.SiO_2$), nagelsmitit ($7CaO.P_2O_5.SiO_2$) và một lượng nhỏ CaF_2 , phân bổ sung vào quá trình luyện thép nhằm làm giảm độ nhớt của nước thép.

Các khoáng này, chủ yếu là $5CaO.P_2O_5.SiO_2$ hay viết dưới dạng khác $4CaO.P_2O_5.CaO.SiO_2$, hòa tan trong axit citric, vì vậy được sử dụng làm phân lân - phân lân xi luyện thép, ở những nước công nghiệp luyện thép phát triển, đây là nguồn phân bón có giá trị, đặc biệt với vùng đất trồng có tính axit.

Chương II

PHÂN ĐẠM

Nitơ là một thành phần quan trọng của các loại axit amin, từ đó hình thành protein, chlorophyl (phân tử đóng vai trò hấp phụ ánh sáng mặt trời trong phản ứng quang hợp), men, các loại axit nucleic...

Vì vậy có thể nói đây là nguyên tố quan trọng hàng đầu, cần bổ sung với một lượng lớn nhất trong 3 nguyên tố dinh dưỡng đối với cây trồng.

Một hợp chất trung gian (và đồng thời cũng là một sản phẩm phân bón) quan trọng nhất trong chế tạo phân đạm là amoniac. Vì vậy tổng hợp amoniac từ các loại nguyên liệu ban đầu: nhiên liệu rắn, nhiên liệu lỏng, nhiên liệu khí, thu hồi NH_3 từ các loại khí có NH_3 (ví dụ khí nòc lò than cốc)... gắn liền với công nghiệp phân đạm.

Phần này được trình bày trong một cuốn riêng "Công nghệ các hợp chất vô cơ của nitơ" do cùng các tác giả và cùng nhà xuất bản đã xuất bản. Vì vậy có thể coi phần này là tập nối tiếp (có thể coi như tập II) của cuốn sách trên. Ở đây chỉ trình bày công nghệ chế tạo các loại phân đạm (gọi theo cách dân dã, đã quen trên thị trường) mà không nêu lại những vấn đề về cấu trúc, tính chất, các hợp chất của nitơ nữa, cũng như vậy với amoniac, axit nitric... những nguyên liệu trong chế biến.

§1. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AMONI SUNFAT

1. Một số tính chất

Amoni sunfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ là một loại bột tinh thể trắng, nitơ chiếm 21,21% (khối lượng) dễ tan trong nước, độ hòa tan tăng theo nhiệt độ của dung dịch nước, độ pH = 5.

Bắt đầu phân huỷ ở 218°C , tạo thành muối axit, tới 513°C hoàn toàn phân huỷ thành NH_3 và H_2SO_4 .

Là một loại phân đạm được sử dụng tương đối rộng rãi do ít hút ẩm, khó bị kết khói, dễ sử dụng, tính ổn định hóa học cao - khó bị phân huỷ khi chế tạo phân trộn. Nhược điểm lớn nhất là khi sử dụng, đưa vào đất dễ làm đất bị chua. Thường phải dùng vôi để trung hòa độ axit này, thêm nữa hàm lượng nitơ thấp, dẫn tới tăng chi phí bảo quản, lưu thông.

Do vậy khuynh hướng chung là thi phân giảm dần so với các loại phân đạm giàu dinh dưỡng hơn như urê, các loại phân phức hợp...

Trên thị trường quốc tế thường dựa vào tiêu chuẩn hàm lượng tạp chất trong phân bón để phân loại phân bón, dưới đây là một ví dụ:

	Loại cao cấp	Loại I
Ngoại hình	hạt trắng trong suốt	không quy định
Nitơ, % khối lượng	> 21	> 21
Hàm ẩm, %		
loại hạt	≤ 0,6	
loại tinh thể	≤ 0,2	0,3
H_2SO_4 , %		
loại hạt	< 0,5	
loại tinh thể	< 0,03	0,05
Kích thước hạt		
loại hạt < 1 ~ 4 mm	> 90	không quy định
loại tinh thể +0,5 mm	> 80	không quy định

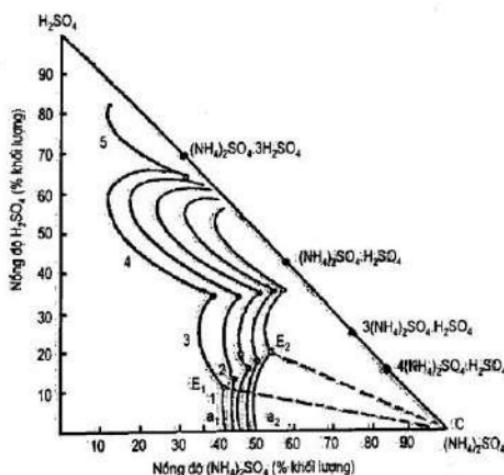
2. Phương pháp chế tạo

Nguyên tắc chung của các phương pháp chế tạo là trung hoà hơi NH_3 bằng axít sunfuric:



Sau khi trung hoà, kết tinh $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Hình 2.26 giới thiệu đường hoà tan đẳng nhiệt của hệ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.



Hình 2.26. Đồ thị pha hệ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
ở $10^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C},$
 $70^\circ\text{C}, 90^\circ\text{C}$.

Như vậy có các muối ở trạng thái cân bằng với dung dịch bão hòa:

- 1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 2) $4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 3) $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 5) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kết tinh trong hệ có hàm lượng H_2SO_4 thấp:

Ở 10°C là miền α_1 , $E_1\text{C}$, điểm E_1 ứng với hàm lượng H_2SO_4 : 11,08%;

Ở 90°C là miền α_2 , $E_2\text{C}$, điểm E_2 ứng với hàm lượng H_2SO_4 : 19,77%.

Vì vậy, cho dù khi trung hoà ở nhiệt độ cao, song sau đó phải hạ thấp nhiệt độ của hệ xuống, khi chọn thành phần dung dịch đưa vào phản ứng cần chọn ở điểm nằm trong khu vực kết tinh ở nhiệt độ không cao lắm.

Trong thực tế sản xuất vẫn khống chế nồng độ H_2SO_4 ở trạng thái tự do trong hệ $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong miền 6 - 7% nhằm tránh kết tinh muối dạng axit. Ở điều kiện này vẫn gặp một khó khăn là tinh thể $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ rất mịn; nếu hạ quá thấp nồng độ H_2SO_4 cũng đưa lại kết quả tương tự. Tinh thể $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tương đối lớn trong miền hàm lượng H_2SO_4 ở 9 - 15 g/l.

Cũng có thể nghĩ đến việc kéo dài thời gian kết tinh, nhằm nuôi tinh thể lớn lên, song trong thực tế sản xuất tiến hành phản ứng trong thiết bị làm việc liên tục, để tránh sản phẩm kết khối hoặc kết tảng trên thành thiết bị cán đảo trộn, nên nói chung hạt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ khá mịn. Cần cố gắng đạt điều kiện tinh thể lớn nhất trong phạm vi có thể hoặc di theo hướng tạo chất phủ trên bề mặt.

a) *Chế tạo từ khí NH_3*

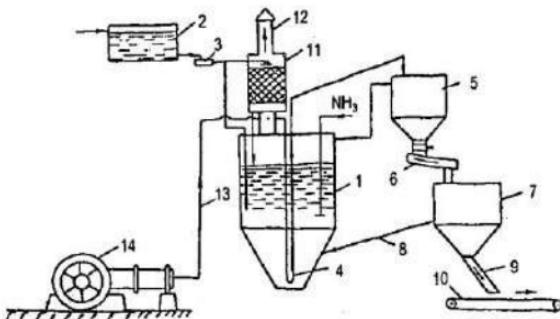
Trên cơ sở nguyên lý đó, hiện sử dụng rộng rãi hai phương pháp chế tạo từ khí NH_3 - sản phẩm của công nghệ tổng hợp NH_3 với H_2SO_4 .

Phương pháp ướt: Đi từ nguyên liệu khí NH_3 (99%) và axit sunfuric có nồng độ 75 - 78%; thực hiện phản ứng trung hoà trong thùng bão hoà làm việc hoặc dưới chân không, hoặc dưới áp suất khí quyển, tách hơi nước nhờ nhiệt phản ứng, kết tinh $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và tách khỏi dung dịch.

Với nồng độ axit sunfuric ấy, hiệu ứng nhiệt dù nâng nhiệt độ của hệ phản ứng đến nhiệt độ sôi làm bốc hơi phần lớn nước trong đó.

Quá trình sản xuất thường gồm hai bước: trung hoà và tách tinh thể (hình 2.27) cho phép hình dung một sơ đồ công nghệ.

Khí NH_3 phun vào đáy thùng bão hoà (1) (hoặc còn gọi là thùng trung hoà). Axit sunfuric nồng độ 75 - 78% từ thùng cao vị (2) qua thiết bị đo lưu lượng (3) đưa vào thùng bão hoà. Một phần axit được tách ra, phun vào tháp (11), thu hồi phần hơi NH_3 thoát ra khỏi thùng bão hoà. Dung dịch ra khỏi tháp chảy trở về thùng bão hoà.



Hình 2.27. Tổng hợp $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ theo phương pháp ướt

đi từ khí NH_3 (99%) và axit sunfuric:

- 1- thùng bão hoà; 2- thùng cao vị chứa H_2SO_4 ; 3- thiết bị đo lưu lượng; 4- vòi phun;
- 5- thùng lắng; 6- ống dẫn; 7- máy ly tâm; 8- ống nước lọc; 9- ống dẫn tinh thể;
- 10- băng tải; 11- tháp thu hồi NH_3 ; 12- ống khói; 13- ống dẫn khí nén; 14- máy nén.

Phản ứng dịch đáy thùng bão hoà ở dạng bão hoà được khí nén thoát ra từ máy nén (11), qua ống (13) nén qua thùng lắng (5), dung dịch trở lại (11), phản ứng tinh thể $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qua ống dẫn (6), xuống máy ly tâm (7). Sản phẩm qua ống dẫn (9) xuống băng tải (10) và đưa vào kho sản phẩm.

Trường hợp cần khô hơn, có thể sấy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong thiết bị sấy kiểu thùng quay trước khi đóng bao.

Thiết bị trung hoà làm việc ở áp suất thường, nhiệt độ 100 - 110°C, nồng độ axit không chế trong miền 3,5 - 4,5% hoặc pH khoảng 3 - 3,5

Sau ly tâm hàm ẩm khoảng 2 - 3% đưa vào sấy ở 120 - 150°C hạ hàm ẩm xuống 0,09 - 0,15%.

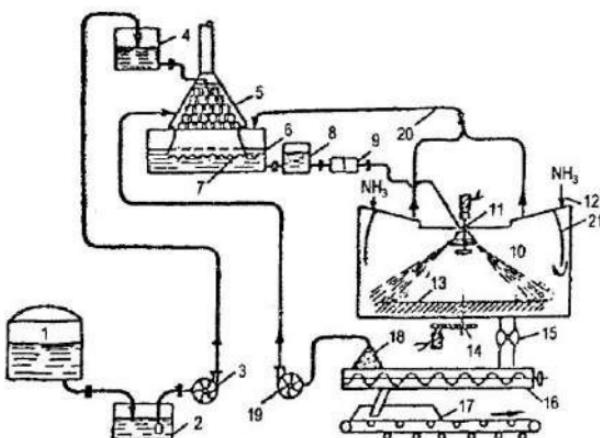
Về đại thể, cấu tạo của dây chuyền đều như vậy. Khác nhau đôi chút ở thiết bị bão hoà hoặc làm việc ở áp suất ẩm nhờ thiết bị phun hút chân không tương tự bình thông áp ở cuối dây thiết bị có đặc chân không - thiết bị trung hoà chân không kiểu Krystal.

Hiện nay chỉ tiêu tiêu hao cho 1 tấn $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ như sau:

Khí NH_3 (100 %)	tấn	0,262
Axit sunfuric (100 %)	tấn	0,75 - 0,76
Điện năng	kWh	26
Hơi nước	tấn	1,38
Nước	m^3	1,35

Phương pháp khô: Người ta phun axit sunfuric ở dạng giọt rất nhỏ vào buồng khí NH₃. Các giọt axit hấp thụ NH₃, phản ứng trung hoà xảy ra trong một thời gian rất ngắn. Tạo thành (NH₄)₂SO₄ dạng tinh thể. Nước bay hơi nhờ phản ứng tách ra khỏi phòng trung hoà sản phẩm dạng tinh thể lắng xuống đáy phòng.

Hình 2.28 giới thiệu dây chuyền sản xuất loại khô.



Hình 2.28. Tổng hợp (NH₄)₂SO₄ theo phương pháp khô
đi từ khí NH₃ (99%) và axit sunfuric:

1- thùng chứa H₂SO₄; 2- thùng trung gian; 3- bơm; 4- thùng cao vị; 5- tháp thu hơi NH₃; 6.- tháp hấp thụ; 7- bộ phận sinh bọt; 8- thùng đo lưu lượng; 9- thiết bị điều chỉnh lưu lượng; 10-phòng trung hoà; 11- vòi phun axit; 12- vòi dẫn NH₃; 13- cào; 14- hệ truyền động; 15- tháo sản phẩm; 16- vít chuyển sản phẩm; 17- băng tải; 18- thu bụi; 19- quạt hút; 20- khí NH₃; 21- vách ngăn.

Axit sunfuric nồng độ 68 - 71% từ thùng chứa (1), thùng trung gian (2), máy bơm (3) bơm lên thùng cao vị (4) chảy vào tháp thu hơi NH₃ (5) trong đặt dệm, chảy vào thùng thu hơi NH₃ nhờ hấp thụ (6) ở dạng bọt nhờ chụp sinh bọt (7), qua bộ phận đo lưu lượng (8), thiết bị điều chỉnh lưu lượng (9) vào vòi phun (11), phun vào phòng trung hoà (10). Bốn vòi phun NH₃, phun vào phòng (10) qua một vành khán hình thành nhở ống chấn kiêu vách ngăn (21), khe hở này có cự ly tới thành phòng khoảng 3 mm; cách đáy phòng chừng 1,9 m.

Áp suất hơi NH₃ trong phòng cỡ 7 - 9 mm nước, hơi NH₃ bay lên gấp các giọt H₂SO₄, thực hiện phản ứng trung hoà.

Đáy phòng đặt cánh cào (13), quay bởi hệ truyền động (14) qua bộ phận tháo liệu (15), qua vít chuyển sản phẩm (16), băng tải (17) làm lạnh sản phẩm. Quạt hút (19) hút hơi NH₃ còn dư đưa lên tháp thu hơi NH₃ (5).

Sản phẩm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ thu được thường ở dạng bột mịn; khối lượng riêng chất đóng khoảng 0,38 - 0,475 T/m³; để tạo hạt kích cỡ 5 - 25 mm người ta phun vào bộ phận vòi tưới một lượng dung dịch hydroxit amoni loãng, vừa đủ. Sản phẩm qua sấy đưa đóng bao.

Dung dịch ra khỏi hệ thu hồi NH_3 thường khống chế khoảng 45% H_2SO_4 , 35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và 20% hơi nước, nhiệt độ lên đến 135°C vào phòng trung hoà.

Định mức tiêu hao cho 1 tấn sản phẩm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ như sau:

Amoniac (tính ra 100% NH_3), T	0,260 - 0,280
Axit sunfuric (tính ra 100% H_2SO_4), T	0,750
Điện năng, kWh	18
Nước, m ³	1

Bên cạnh phương pháp chế tạo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ từ khí NH_3 - sản phẩm của quá trình tổng hợp - còn nhiều dây chuyền thu hồi NH_3 từ nhiều loại khí thải của các quá trình sản xuất khác có chứa NH_3 như khí thải lò cok (còn gọi là khí nóc lò cok - xem tập I), khí thải trong công nghệ sợi caprolactan v.v...

b) Chế tạo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ từ khí lò cok

Tùy loại than béo sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình luyện cok, hàm lượng nitơ trong than khác nhau, song vào khoảng 1 - 2% khối lượng than. Khoảng 15 - 20% lượng nitơ chuyển thành NH_3 , nghĩa là được khoảng 2,5 - 3 kg NH_3 ứng với 1 tấn than nguyên liệu.

Hàm lượng NH_3 trong khí thoát ra từ quá trình cok hoá than - thường gọi là khí lò cok trong miền 7 - 10 g/m³.

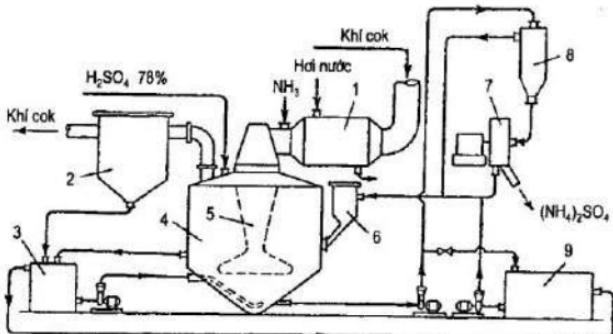
Thu hồi lượng NH_3 này bằng H_2SO_4 78%, sản xuất $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ là một nguồn phân đạm đáng kể. Ở một số nước vẫn sử dụng phương pháp này để thu hồi NH_3 . Dây chuyền thu hồi NH_3 từ khí thải lò luyện cok Thái Nguyên trước đây (trong những năm 60) cũng dùng phương án này.

Có 3 phương pháp thu hồi NH_3 sản xuất $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Phương pháp trực tiếp: Hình 2.29 cho sơ đồ nguyên tắc của phương pháp này.

Khí than cốc qua làm lạnh tới nhiệt độ 25 - 30°C khử bụi, dầu, nước và một số tạp chất khác đưa qua thiết bị gia nhiệt 1, dùng hơi nước nâng nhiệt độ lên khoảng 60 - 80°C, qua ống sục khí (5) vào thùng bão hoà (4). Dung dịch nước ót gồm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O sau phản ứng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O , axit H_2SO_4 78% đưa vào (4) hấp thụ NH_3 ; NH_3 được tách từ các quá trình chưng nước chứa NH_4OH khác cũng tập trung về đây.

Khí thải thoát khỏi thùng trung hoà qua thùng tách axit (2) về thùng chứa dung dịch tuần hoàn (3) sản phẩm khí cok đưa đi chế biến tiếp thu hồi các hợp chất hữu cơ khác và phần còn lại là khí nhiên liệu dùng để tách CH_4 , H_2 , CO ...



Hình 2.29. Thu hồi NH_3 sản xuất $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bằng phương pháp trực tiếp:

- 1- thiết bị gia nhiệt;
- 2- thùng tách bột;
- 3- thùng chứa dung dịch tuần hoàn;
- 4- thùng bão hoà (trung hoà);
- 5- ống dẫn NH_3 - ống sục khí;
- 6- thùng trung gian chứa nước ót;
- 7- máy ly tâm;
- 8- thùng kết tinh;
- 9- thùng chứa nước ót.

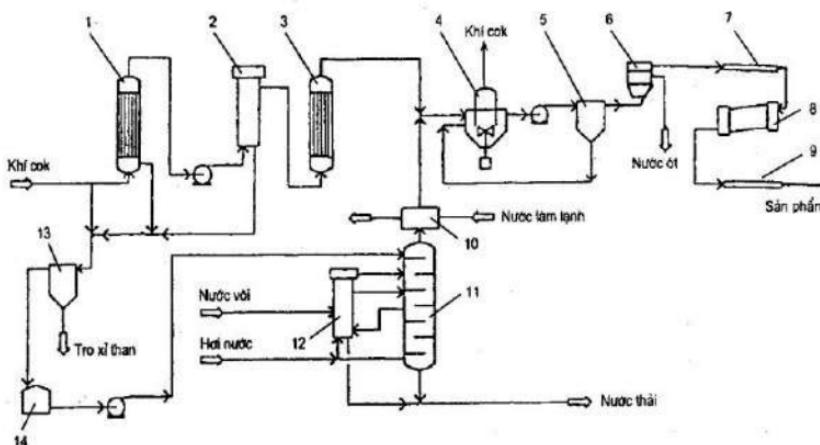
Dung dịch tách từ đáy thùng bão hoà đưa qua thùng chứa nước ót (9) qua bơm về thùng trung gian (6) và thùng bão hoà (4); một phần qua bơm, lên thùng kết tinh (8), qua máy ly tâm (7) tách $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qua sấy được sản phẩm. Nước ót cũng quay trở lại thùng bão hoà (4) nhằm thực hiện phản ứng trung hoà trong miến kết tinh $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, nghĩa là nồng độ H_2SO_4 trong khoảng 6 - 8% (tương ứng với nồng độ NH_4^+ cố định khoảng 140 - 170 g/l). Quá trình kết tinh luôn khống chế nồng độ axit tự do cũng ở trong miến đó. Sản phẩm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qua ly tâm, hạ hàm ẩm xuống 2%, đưa qua máy sấy, tiếp tục giảm độ ẩm xuống dưới 0,2%. Ưu điểm của phương pháp này là hiệu suất thu hồi NH_3 cao, đầu tư và giá thành thấp (tiêu hao hơi nước ít, lượng lỏng xử lý không nhiều), song nếu xử lý tạp chất không triệt để, sản phẩm sẽ lẫn nhiều tạp chất như bụi than, pyridin... để đạt chất lượng sản phẩm cao cần tái kết tinh.

Theo phương pháp gián tiếp: tiến hành hấp thụ NH_3 bằng nước trong dung dịch hấp thụ quay tuần hoàn trong tháp hấp thụ.

Dung dịch hấp thụ qua hơi nước gia nhiệt, phân huỷ các muối amoni dễ phân huỷ như cacbonat hoặc sunfit amoni; phần còn lại sẽ tiếp tục phân huỷ bằng sữa vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Lượng NH_3 thu được tiếp tục trung hoà trong thùng bão hoà hoặc tháp hấp thụ.

Ưu điểm của phương pháp này là sản phẩm có thuần độ cao, song do hấp thụ khó hoàn toàn nên hiệu suất thấp - giá thành cao.

Phương pháp nửa trực tiếp: thực chất là phối hợp cả 2 phương pháp kể trên. Đây chuyên công nghệ thể hiện trên hình 2.30.



Hình 2.30. Phương pháp nứa trực tiếp:

- 1- thiết bị làm lạnh;
- 2- lọc điện;
- 3- già nhiệt;
- 4- thùng bão hoà;
- 5- bình ngưng tụ, tách kết tinh;
- 6- máy ly tâm;
- 7- vít tiếp liệu;
- 8- thiết bị sấy;
- 9- băng tải làm lạnh;
- 10- thiết bị ngưng tụ đinh tháp chung;
- 11- tháp chung;
- 12- già nhiệt sửa voi;
- 13- tách bụi;
- 14- thùng chứa dung dịch amoniac thô.

Khí than cok sau khi làm lạnh, khử bụi và tạp chất, qua thiết bị làm lạnh tiếp (1), qua, lọc điện (2) nhằm tách bụi và các giọt lỏng, già nhiệt đến 70°C trong thiết bị truyền nhiệt (3) đi vào thùng bão hoà (4) trung hoà bằng axit sunfuric và nước ót.

Phản nướu ngưng chứa NH_4^+ cố định qua tách tro xỉ (13), thùng chứa (14), bơm lên đinh tháp chung (11).

Nước voi qua già nhiệt (12), đưa vào tháp chung (11) ở đây muối NH_4^+ cố định bị phân huỷ, NH_3 khí - sản phẩm đinh tháp của thiết bị chung luyện qua làm lạnh đinh tháp (10), về thùng bão hoà (4) - sản phẩm trung hoà qua máy bơm chuyển về kết tinh trong bình (5) - ngưng tụ hơi, kết tinh tiếp ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), qua máy ly tâm (6) - nước ót trả lại (4), tinh thể qua vít tiếp liệu (7), thùng sấy (8), làm lạnh trên băng tải (9) và đóng bao.

Giống như mọi dây chuyền khác - quá trình trung hoà tiến hành trong dung dịch gần đạt mức bão hoà $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, nồng độ axit tự do trong khoảng 5 - 6% và nhiệt độ gần 70°C. Nói chung ở miền kết tinh $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Phương pháp này mang ưu điểm: Khắc phục được điểm yếu của hai phương pháp trên, hiệu suất thu hồi NH_3 cao, sản phẩm ít tạp chất bụi, pyridin. Vì vậy ở cơ sở luyện cok quy mô lớn vẫn dùng phương pháp này.

Về giá thành sản xuất, do giá khí cok rẻ, cấu thành giá thành chủ yếu là giá H_2SO_4 . Gốc sunfat thuộc nhóm phân có nguyên tố dinh dưỡng sunfua - chỉ phù hợp loại đất, cây

trong cát lưu huỳnh, nên giá thành $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cũng biến động rất nhiều. Một khuynh hướng là chuyển sang dạng amoni photphat.

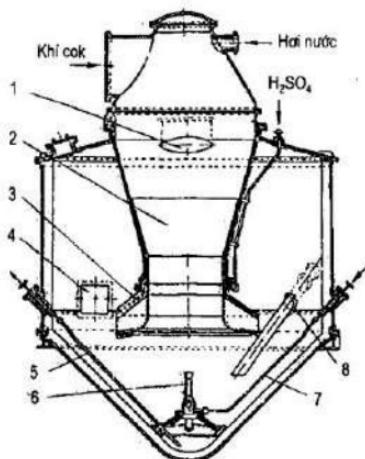
Với các loại khí thải khác chứa NH_3 cũng áp dụng quá trình tương tự để sản xuất phân gốc amoni.

Về mặt thiết bị: Một thiết bị đặc thù là thùng bão hoà - thiết bị hấp thụ NH_3 trong hệ dung dịch $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Phản ứng trung hoà tiến hành với một tốc độ rất nhanh.

Quá trình truyền chất trong dung dịch - chủ yếu là ở lớp biên pha lỏng là quá trình trở lực chính trong quá trình phản ứng, vì vậy loại thiết bị sùi bọt là thiết bị hoạt động có hiệu quả. Cũng có ít cơ sở dùng tháp đậm.

Hình 2.31 cho hình ảnh về một thùng bão hoà đã được dùng trước đây tại xưởng cok khu gang thép Thái Nguyên và được dùng rộng rãi ở Liên Xô (cũ).

Axit sunfuric 78%, nước ớt đưa vào thùng bão hoà qua ống (9) và (7). Khí cok đưa vào thùng qua ống (3), (2) và vòi tạo bọt (3). Phản ứng trung hoà diễn ra, khí thoát ra khỏi thiết bị qua (1); cận bắn tháo ra nhờ khí nén qua (5) ra khỏi thiết bị.

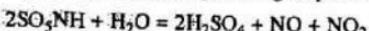


Hình 2.31. Thùng bão hoà:

- 1- ống thoát khí;
- 2- ống dẫn khí, sục vào thùng;
- 3- ống tạo bọt;
- 5- ống thoát bùn, cặn;
- 6- ống dẫn dung dịch hối lưu (nước ớt);
- 8- ống rút dung dịch bão hoà $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Dung dịch bão hoà qua ống (7) ra thùng kết tinh và máy ly tâm. Một số cơ sở sản xuất ở Nhật dùng tháp trung hoà; phun axit sunfuric chế tạo bằng phương pháp tháp vào một tháp có phun khí NH_3 ; nhiệt phản ứng làm bay hơi nước, tạo tinh thể $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; tinh thể này tương đối mịn thường dùng để chế tạo tiếp các loại phân tròn.

Câu lưu ý trường hợp sử dụng axit sunfuric chế tạo bằng phương pháp tháp, do trong axit có sunfat - axit nitrosyl (SO_4NH). Nhiệt phản ứng sẽ phân hủy axit này theo phản ứng:



Không xử lý, oxit nitơ sẽ gây ô nhiễm môi trường.

Một khó khăn nữa là trong axit này thường có nhôm và sắt ở dạng muối sunfat. Trung hoà sẽ hình thành hydroxit, gây trở ngại cho quá trình kết tinh. Giải quyết khó khăn thứ nhất thường dùng biện pháp pha loãng axit bằng nước hoặc bằng nước ớt, tăng tốc độ quá trình phân huỷ nitrosyl trước khi đưa vào trung hoà.

Giải quyết khó khăn thứ hai theo phương án kết thúc phản ứng trong môi trường axit.

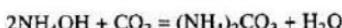
3. Chế tạo bằng những phương pháp khác

Một số nước có sử dụng một số phương pháp khác.

Ví dụ ở Cộng hoà liên bang Đức có cơ sở sản xuất phân kép $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ với tỷ lệ 62% - 38%. Tổng nitơ hữu hiệu vào khoảng 26% theo cách trung hoà hỗn hợp axit nitric - sunfuric bằng NH_3 . Nhiệt phản ứng làm bay hơi nước đến hàm ẩm 3%, bổ sung 1% sắt II sunfat nhằm tránh kết khối. Sau đó đi tạo hạt.

Cũng có trường hợp có đặc dung dịch NH_4NO_3 đến 95%, làm lạnh đến 130°C sau đó hỗn hợp với $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và tiếp tục tạo hạt.

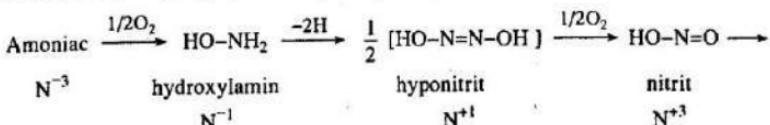
Phương pháp Merselburg - Quá trình amoni cacbonat - thạch cao đã từng được dùng ở một số nước, dựa trên cơ sở tạo amoni cacbonat, sau đó phản ứng với thạch cao thiên nhiên hoặc thạch cao phụ phẩm từ các quá trình sản xuất khác theo các phản ứng:

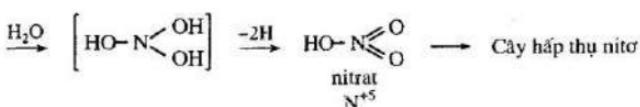


Có trường hợp amoniac hoá hỗn hợp axit sunfuric, axit photphoric được "Amophos" với hàm lượng N và P_2O_5 lần lượt bằng 16% và 20%.

§2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AMONI NITRAT

Amoni nitrat là dạng phân bón được dùng rộng rãi ở Châu Âu; Mỹ và Canada. Cũng vậy - tuy dân thay thế bằng phân lỏng và amoniac lỏng; ở các nước đang phát triển dùng ít hơn, phổ biến ta dùng urê. Sử dụng trực tiếp NH_4NO_3 hoặc kết hợp với một số hợp chất khác như canxi cacbonat, vôi hoặc dolomit. Khuynh hướng sử dụng rộng rãi amoni nitrat do rằng các loại ngũ cốc hấp thụ nitơ chủ yếu ở dạng nitrat. Amoni qua chuyển hóa thành nitrat trước khi được hấp thụ đậm vào cây trồng nhờ quá trình oxy hóa theo chuỗi:





Mặt hạn chế của amoni nitrat ở chỗ NH_4NO_3 dễ hút ẩm cháy rữa, độ hoà tan trong nước lớn, dễ bị rửa trôi khi bón vào đất, so với urê kém hiệu quả hơn đối với lúa, chính vì vậy ở nước ta - một nước trồng lúa, nhiệt đới, NH_4NO_3 không được ưa chuộng. Chưa kể đến NH_4NO_3 dễ bị cháy nổ khi có điều kiện.

Tuy vậy NH_4NO_3 được dùng rộng rãi trong công nghiệp thuốc nổ. Ở nước ta trước năm 1964 dự định: Công ty phân đạm Hà Bắc sản xuất phân dưới dạng NH_4NO_3 , sau chuyển sang urê. Tuy vậy sản xuất amoni nitrat vẫn là một nhu cầu cấp thiết hiện nay.

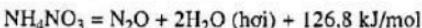
1. Tính chất của NH_4NO_3

NH_4NO_3 là tinh thể màu trắng, tổng hàm lượng nitơ là 35% nằm dưới hai dạng NH_4^+ và NO_3^- .

Có 5 dạng thù hình; cấu trúc và khối lượng riêng rất khác nhau: Dưới -16°C kết tinh dạng lập phương; trong miền -16° đến $32,27^\circ\text{C}$ kết tinh dạng β - thoi, khối lượng riêng 1,726 g/cm³; gia nhiệt đến trên $32,27^\circ\text{C}$ thể tích tinh thể tăng 30% chuyển dạng α - thoi, $125,2^\circ$ chuyển dạng lập phương; $169,6^\circ\text{C}$ nóng chảy.

Hình 2.32 giới thiệu những thông số về quan hệ nhiệt độ - cấu trúc và thể tích riêng.

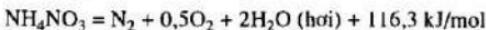
Nhiệt độ nóng chảy: $169,6^\circ\text{C}$. Nâng cao nhiệt độ đến 120°C NH_4NO_3 bắt đầu phân huỷ, tới 185°C quá trình phân huỷ xảy ra rất mạnh, hình hành N_2O theo phản ứng:



Còn ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy chút ít, phân huỷ thành NH_3 và HNO_3 :



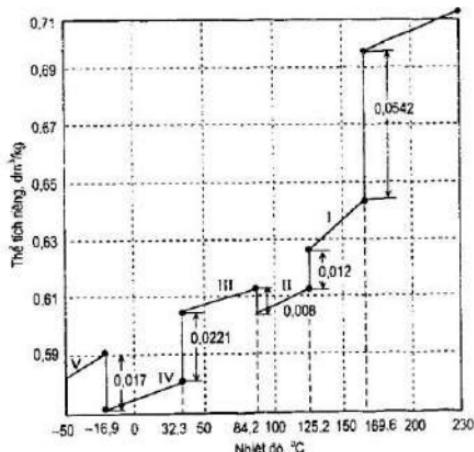
Nâng nhiệt độ với tốc độ cao tới $400 - 500^\circ\text{C}$ hoặc dưới tác dụng của chất kích nổ, NH_4NO_3 sẽ nổ, phân huỷ thành nitơ và oxy:



Thực tế ngay ở 300°C , nếu bị va chạm, ma sát mạnh hoặc dùng búa đập đã có nguy cơ phát nổ, nhất là trường hợp có tạp chất dưới dạng các hợp chất hữu cơ, các chất dễ bị oxy hoá, đặc biệt một số bột kim loại dễ oxy hoá.

NH_4NO_3 có thể kết hợp với NH_3 thành chất lỏng không màu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ hoặc $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Độ hoà tan của NH_4NO_3 trong nước rất lớn.



Hình 2.32.

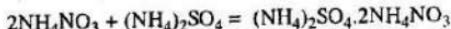
- I- Dạng tinh thể lập phương; II- Dạng tinh thể tử diện;
- III- Dạng tinh thể α -thoi; IV- Dạng tinh thể β -thoi;
- V- Dạng tinh thể tử diện.

Hình 2.33 cho biết nhiệt độ kết tinh của dung dịch bão hòa. Ví dụ ở 100°C, 1 g nước có thể hoà tan 9 g NH_4NO_3 , qua hình có thể thấy điều đó. Thêm nữa nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp cho nên nếu cõ đặc đến mặt nước hoàn toàn có thể tiếp tục chuyển tinh thể sang dạng nóng chảy.

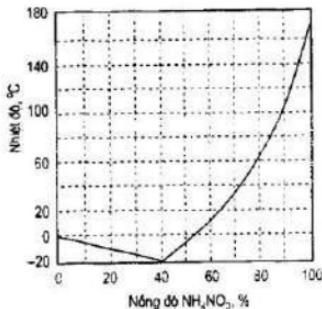
Chính do độ hoà tan lớn cho nên một nhược điểm lớn nhất của nó là khả năng hút ẩm rất lớn, dễ kết tảng, kết khói, đặc biệt ở nhiệt độ cao. Đối với khí hậu nóng, ẩm của nước ta đây thực sự là một khó khăn. Nghiên cứu, sử dụng các biện pháp bít bọc, tạo hạt lớn, tạo phân phức hợp, thậm chí chế tạo phân lỏng... là những hướng giải quyết nhược điểm này. Trước đây thường dùng biện pháp đưa gió nóng có độ ẩm tương đối, thấp hơn điểm hút ẩm của phân bón để tránh hút ẩm trong kho chứa.

Để tạo phân phức hợp một cách đơn giản, tránh hút ẩm bằng cách trộn hoặc biến sang dạng nóng lỏng một muối có khả năng phản ứng với nitrat.

Ví dụ: trộn KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ khi đó xảy ra phản ứng:



hoặc trộn bột photphoric, thạch cao, kaolin v.v..., hoặc đưa ngay dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vào dung dịch muối trước khi cõ đặc nhằm chống kết khói.



Hình 2.33.

Độ hoà tan của NH_4NO_3 trong nước.

Trong công nghiệp, cũng như đối với các hợp chất dễ hút ẩm khác, thường dùng "điểm hút ẩm" để đánh giá tính chất này.

"Điểm hút ẩm"

$$h = \frac{P_{H_2O}^d}{P_{H_2O}} \times 100$$

trong đó $P_{H_2O}^d$ chỉ áp suất hơi nước bão hòa trên dung dịch;

P_{H_2O} chỉ áp suất hơi nước bão hòa trên nước nguyên chất ở cùng điều kiện nhiệt độ (tham khảo tài liệu Động hóa và thiết bị phản ứng trong công nghiệp Hoá học - cùng tác giả).

Dưới đây là giá trị h của NH_4NO_3 ở nhiệt độ khác nhau:

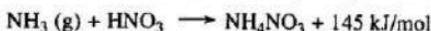
h (%)	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4
Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	10	15	20	25	30	40	50

và h (ở $30^{\circ}C$) của một số muối:

NH_4NO_3	59,4%
$NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$	62,3%
$NH_4NO_3 + KNO_3$	59,9%
$NH_4NO_3 + (NH_4)H_2PO_4$	58%
$NH_4NO_3 + NH_4Cl$	51,4%
$NH_4NO_3 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_4Cl + NaNO_3$	42,2%
$NH_4NO_3 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	28,2%
$NH_4NO_3 + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	23,5%
$NH_4NO_3 + CO(NH_2)_2$	181%

2. Công nghệ chế tạo

Quá trình phản ứng khá đơn giản, phản ứng trung hoà giữa axit nitric và khí NH_3 :



Quá trình không kèm phản ứng phụ, tiến hành với một tốc độ cao, tỏa nhiều nhiệt, nhiệt phản ứng tỏa ra biến động tuỳ nồng độ axit dùng trong phản ứng - thường trong miền 48 - 60%. Có một số vấn đề cần lưu ý:

Thứ nhất: Nhiệt phản ứng quá lớn không những làm bay hơi nước khỏi dung dịch, nhiệt độ quá cao sẽ gây nên phản ứng phân huỷ cả HNO_3 lẫn NH_4NO_3 . Thêm nữa phí điểm của axit nitric thấp hơn phí điểm của NH_4NO_3 , sẽ gây khó khăn cho việc sử dụng nhiệt phản ứng để cô đặc dung dịch. Ví dụ tăng khả năng tổn thất HNO_3 ; HNO_3 dạng hơi phản ứng với khí NH_3 tạo thành trong pha khí những tinh thể cực mịn... Để giải quyết khó khăn này, về nguyên tắc người ta di theo các hướng sau:

- Cố gắng thực hiện phản ứng trung hoà giữa axit nitric và amoniac trong dung dịch NH_4NO_3 - HNO_3 .
 - Cố gắng tránh những phản ứng trong pha khí, trước khi đưa vào thùng phản ứng, đưa NH_3 hoà tan trước trong dung dịch nitrat.
 - Môi trường trung hoà là môi trường axit nhẹ.
 - Không chế nhiệt độ phản ứng ở dưới nhiệt độ sôi của dung dịch.

Chính vì vậy, trên thế giới đã hình thành nhiều phương pháp sản xuất. Có nhất là không sử dụng nhiệt phản ứng - thực hiện quá trình làm lạnh dung dịch NH_4NO_3 - sản phẩm của phản ứng, rút nhiệt khỏi dây chuyền ở đoạn giữa thiết bị trung hoà và thiết bị hấp thụ amoniac.

Hiện hầu như không sử dụng phương án này.

Có phương án lợi dụng nhiệt phản ứng để cô đặc dung dịch bằng cách đưa dung dịch sản phẩm của phản ứng sang thiết bị cô đặc ở điều kiện chân không, dung dịch trở thành quá nhiệt, sôi bốc hơi.

Tương tự có phương án trung hoà ở 6 - 8 at, sau đó tự bay hơi trong thiết bị cô đặc hoặc chân không hoặc dưới áp suất thường.

Những phương án này đều nhằm tránh hiện tượng sôi ngay trong vùng phản ứng.

Phương án được ứng dụng khá rộng rãi hiện nay là: cho bay hơi nước ngay trong thùng trung hoà, để tránh tổn thất do phản huỷ HNO_3 , thực hiện phản ứng trong môi trường axit dư rất ít, sau đó dùng NH_3 trung hoà tiếp dung dịch NH_4NO_3 ở ngoài thùng trung hoà. Đương nhiên ở mọi phương án đều cần tính đến hiệu ứng nhiệt của phản ứng thay đổi tùy nồng độ axit nguyên liệu, nhiệt độ của cả axit và dòng nguyên liệu NH_3 .

Thứ hai: Ở miền nhiệt độ khác nhau, NH_4NO_3 có thể kết tinh dưới 5 dạng thù hình khác nhau, sự thay đổi ấy kèm sự thay đổi thể tích riêng (hoặc nghịch đảo của nó: khối lượng riêng).

Dạng IV là dạng ưa dùng nhất trong công nghiệp ổn định trong miền $-16,9^{\circ}\text{C}$ và $+2,3^{\circ}\text{C}$.

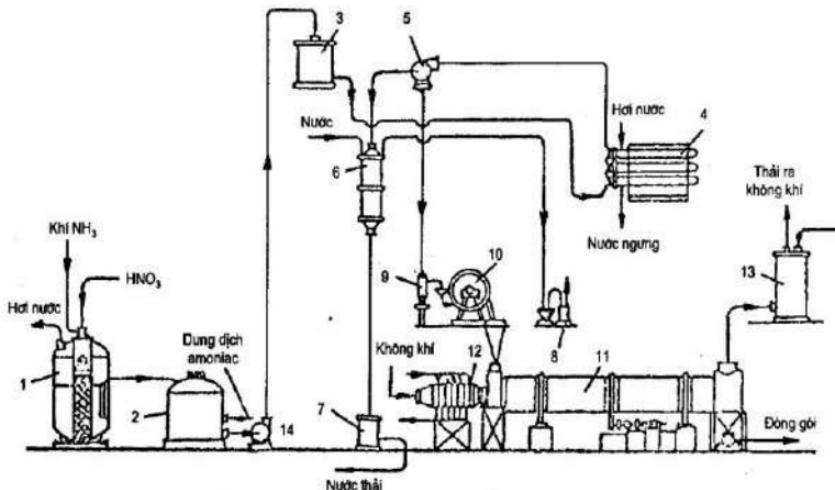
Khả năng kết khối của dạng này ít nhất.

Hình 2.34 giới thiệu một dây chuyền công nghệ điển hình.

Liên tục đưa khí amoniac và axit nitric vào thùng trung hoà (1), ở đây nhiệt phản ứng nâng dung dịch đến nhiệt độ sôi. Phản hơi nước thoát ra khỏi thùng,

Nếu dùng axit nồng độ 58 - 60%, được sản phẩm nồng độ NH_4NO_3 chừng 85 - 90%; nếu dùng loại nồng độ 48%, nồng độ sản phẩm sẽ đạt khoảng 70%. Hàm lượng HNO_3 chừng 4 - 5 g/l.

Sản phẩm đưa qua thùng trung hoà lần 2, ở đây bổ sung nước amoniac, đảm bảo sao cho sau khi trung hoà dung dịch ngậm chừng 0,5 g/l amoniac ở trạng thái tự do.



Hình 2.34. Dây chuyền công nghệ sản xuất amoni nitrat:

- 1- thiết bị (thùng trung hoà) lần 1; 2- thiết bị (thùng trung hoà) lần 2; 3- thùng cao vị; 4- thiết bị cộ đặc; 5- thiết bị phân ly; 6- bình khí áp (tạo chân không); 7- bình nước thải; 8- bơm chân không; 9- van thuỷ phong; 10- thùng quay kết tinh; 11- sấy thùng quay; 12- quạt gió nóng; 13- tháp rửa; 14- bơm.

Dùng bơm (14) đưa dung dịch lên thùng cao vị (3), qua thiết bị cộ đặc (4). Thiết bị này gồm một dãy ống chùm đặt nằm ngang. Dung dịch di trong ống thép không gỉ với một tốc độ rất cao nhằm thực hiện truyền nhiệt cường bức, hơi nước 7 - 8 at đi ngoài ống. Ở đây dưới áp suất chân không 560 - 600 mmHg, cộ đặc đến nồng độ NH_4NO_3 đạt 97 - 98,5%, tương ứng nhiệt độ 160°C qua thiết bị phân ly (5), tách hơi nước; hơi nước qua bình khí áp (6). Ở đây xối nước lạnh, ngưng tụ toàn bộ hơi nước - tạo chân không.

Bơm chân không (8) tách toàn bộ khí không ngưng như trong các hệ thống cộ đặc thường.

Phân dịch nóng lỏng qua van thuỷ phong (9), vào thiết bị kết tinh kiểu thùng quay (10), ngoài làm lạnh bằng nước, tốc độ vòng quay chừng 4 - 5 vòng/phút. Hệ dao cạo, cao lợp tinh thể bám trên thùng. Sản phẩm dạng mảnh qua máy sấy thùng quay (11); không khí qua quạt gió, nâng nhiệt độ lên $100^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$, quạt vào máy sấy theo dạng cùng chiều với sản phẩm. Nhiệt độ sản phẩm dưới 75°C . Hàm ẩm đạt 0,5 - 0,8% qua băng tải, đưa đi đóng bao.

Không khí ra khỏi máy sấy, qua tháp rửa (13). Ở đây phun dung dịch NH_4NO_3 , thu hồi bụi NH_4NO_3 bay theo khí và đưa trở về hệ cộ đặc.

Hiện nay thường sử dụng tháp tạo hạt, tạo sản phẩm dạng hạt. Tháp làm bằng xi măng cốt thép, thường đường kính 16 m, cao trên 30 m.

Dung dịch NH_4NO_3 với nồng độ trên 98% ở dạng nồng lỏng, đưa vào thùng 1, qua vòi phun 2, vòi phun quay với tốc độ cao và có lỗ đường kính 1,4 ~ 1,9 m.

Ở khoảng 155°C, NH_4NO_3 nồng lỏng, qua vòi phun, được làm lạnh trong quá trình rơi trong tháp bằng gió bốc tự nhiên từ ống 4, cửa mở 5, tạo thành hạt có đường kính chừng 1 - 3 mm, nhiệt độ hạ xuống 50 - 90°C thu vào chớp côn dây tháp và qua băng tải đưa ra ngoài đóng bao, cũng có thể quạt gió mát tiếp tục làm lạnh trên băng tải trước khi đóng bao (hình 2.35).

Hình 2.36 giới thiệu một loại dây chuyền - dây chuyền Uhde làm việc ở áp suất âm, một dây chuyền được coi là có vốn đầu tư thấp nhất.

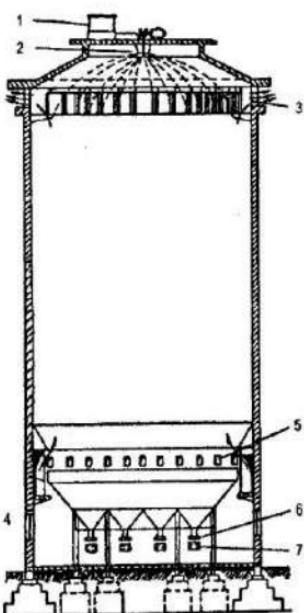
Thiết bị trung hoà (1) làm việc ở áp suất trong miền 0,03 MPa đến 0,12 MPa (0,3 - 1 at) ở nhiệt độ chừng 130 - 145°C. Như vậy ngăn ngừa được phản ứng phân huỷ NH_4NO_3 và ăn mòn thiết bị.

Khí amoniac và axit nitric nồng độ 60% qua gia nhiệt, đưa vào thùng trung hoà (1), dung dịch sản phẩm qua cô đặc (5), một phần qua bơm (4) tuần hoàn trở lại thùng trung hoà. Hơi nước sản sinh qua thiết bị (2) nâng nhiệt độ cho axit nitric và (3) cho khí amoniac, phần lớn qua thiết bị trung hoà lần hai (6) bằng khí amoniac. Qua bơm (7) đưa lên gia nhiệt (8) và cô đặc (9). Phần hơi nước qua tháp rửa thu hồi nitrat, dung dịch đạt 97,5% đưa đi tạo hạt.

Một số thông số kỹ thuật như sau:

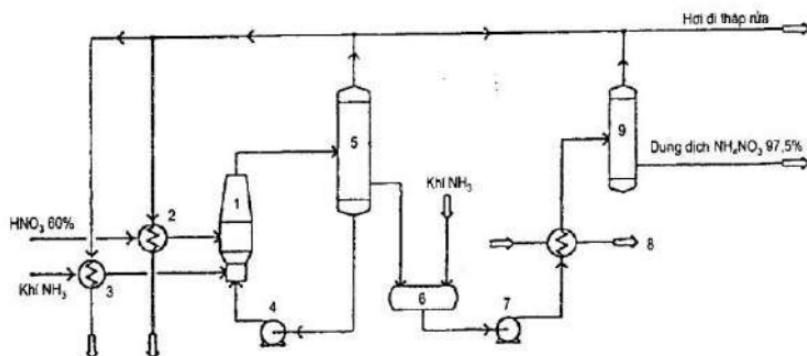
Áp suất trung hoà, MPa	Định mức tiêu hao nguyên liệu		Nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ sau trung hoà	Tiêu hao hơi nước 1 MPa, kg/tấn $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$	Điện năng kWh/tấn $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$
	NH_3 , kg/tấn $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$	HNO_3 (100%), kg/tấn $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$			
0,05	213	789	92,5	80	3,5
0,1	213	789	90,0	90	3,5

Hình 2.37 giới thiệu dây chuyền Uhde ở áp suất 0,2 - 0,25 MPa (2 - 2,5 at).



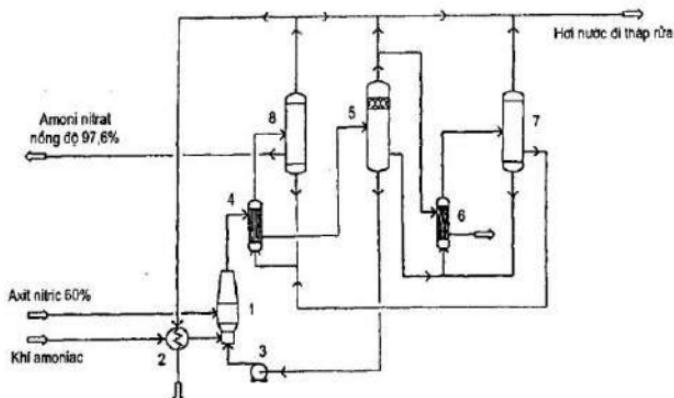
Hình 2.35. Tháp tạo hạt:

- 1- thùng cao vị; 2- vòi phun; 3- cửa gió ra;
4- ống hút gió tự nhiên; 5- cửa gió;
6- phễu chứa; 7- cửa tháo sản phẩm.



Hình 2.36. Dây chuyền sản xuất Uhde.

Axit nitric 60% đưa vào thùng trung hoà (1), khí NH₃ qua già nhiệt (2), đưa vào thùng trung hoà, sản phẩm qua già nhiệt (4), già nhiệt (5), già nhiệt (6), già nhiệt thứ cấp (7), già nhiệt (8) đạt nóng độ 97,6 % để tạo hạt.



Hình 2.37. Dây chuyền dưới áp suất.

Một số thông số kỹ thuật của dây chuyền này như sau:

Áp suất trung hoà, MPa	Định mức tiêu hao nguyên liệu		Nồng độ AN sau trung hoà	Tiêu hao hơi nước 1 MPa, kg/tấn AN	Điện năng, kWh/tấn AN
	NH ₃ , kg/tấn AN	HNO ₃ , kg/tấn AN			
0,05	213	789	92,5	80	3,5
0,1	213	782	90,0	90	3,5

Ngoài ra còn thu hồi được hơi nước 4,5 MPa.

Hiện nay còn xuất hiện nhiều dây chuyền khác, ví dụ dây chuyền Hydro Agri trung hoà ở 0,4 - 0,5 at tương ứng nhiệt độ 175 - 185°C, nhiệt phản ứng ngoài dùng để cô đặc NH_4NO_3 lên nóng độ 95% còn đủ để cung cấp cho các dây chuyền khác trong xí nghiệp.

Dây chuyền Carnit trung hoà 2 bước ở 0,7 - 0,8 at, nhiệt độ 185°C; trung hoà bước 1: môi trường kiềm với thiết bị thép hàm lượng cacbon thấp, bước 2 trong môi trường axit với thiết bị thép pha titan, ra khỏi thùng trung hoà nóng độ amoni nitrat khoáng 65,6% ($\text{NH}_4\text{}_2\text{NO}_3$), sau cô đặc thứ nhất 83 - 84% ($\text{NH}_4\text{}_2\text{NO}_3$), sau cô đặc 2 đạt 97,5%.

Dây chuyền AZF-Grand Paroiss, trung hoà ở 0,6 MPa, trong một thiết bị trung hoà hình ống, đặt nằm ngang, trực tiếp đạt nóng độ 97%. Hơi nước phát sinh dùng trong gia nhiệt amoniac và axit nitric nguyên liệu.

Phản xử lý dung dịch sản phẩm của các dây chuyền này, hoặc đi theo hướng tạo dưới dạng mảnh, dạng hạt nhờ thấp tạo hạt hoặc các thiết bị lớp sôi, về hình thức tương tự như đã bàn trong sản xuất amoni sunfat.

Thiết bị chủ yếu là thùng trung hoà. Có nhiều dạng thiết bị trung hoà với cấu trúc khác nhau tuỳ điều kiện sản xuất, ý đồ công nghệ của người thiết kế.

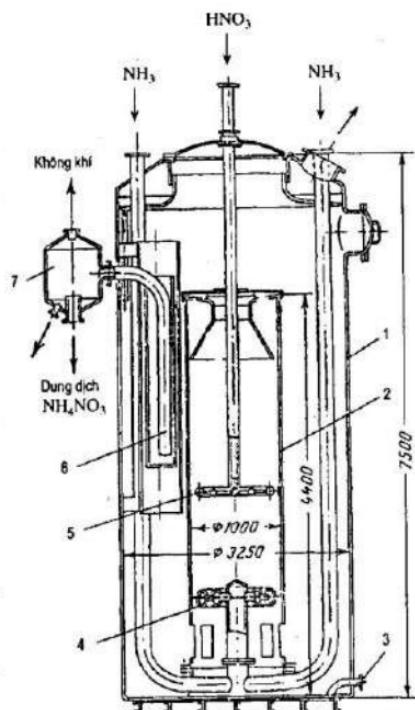
Hình 2.38 giới thiệu một loại thùng trung hoà được sử dụng khá rộng rãi: Thùng kiểu ИТИ của Liên Xô (cũ) với năng suất cỡ 650 - 700 tấn NH_4NO_3 / ngày đêm.

Thiết bị gồm vỏ bọc (1), ống trụ trong (2), ống xả cặn (3), amoniac đi vào ống trụ trong, phun qua vòi (4). Axit nitric đưa vào trung tâm trụ trong, tâm phân phối (5), dung dịch di chuyển hoàn trong thiết bị, sản phẩm qua van thuỷ phong (6), bình phân ly (7). Ở đây không khí tách ra, sản phẩm trung hoà đưa đi cô đặc.

Hình 2.39 giới thiệu một loại thiết bị trung hoà đơn giản hơn, về cấu tạo tương tự loại hình ống đặt nằm ngang của AZF.

Axit nitric đưa vào từ đỉnh thùng phản ứng, kiểu hình trụ trong lót đệm.

Amoniac cũng phun vào từ đỉnh, phản ứng trung hoà diễn ra trong lớp đệm, dung



Hình 2.38. Thùng trung hoà ИТИ.

dịch chảy xuống thùng phân ly (5) dòng đi kiểu ly tâm. Phía đáy thùng phân ly thổi không khí nóng, qua lớp đệm.

Sản phẩm dạng nồng lỏng chảy qua băng chuyên có nước làm lạnh, kết mảng, tiến hành sàng phân loại, phân quá mịn lại đưa trở lại thùng trung hòa. Hạt thường vào quang 0,8 - 4 mm qua thùng sấy quay, làm lạnh, đóng bao.

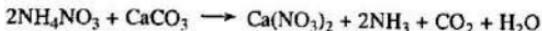
Thiết này đơn giản, ngay một bước chế tạo được NH_4NO_3 với nồng độ cao mà không cần thiết bị cộ đặc, tạo hạt, vốn dĩ là những thiết bị nặng nề.

Những loại phân hỗn hợp trên nên amoni nitrat, đều có nhược điểm lớn nhất là hút ẩm và kết khối. Để khắc phục tình trạng ấy, thêm nữa được loại phân đa nguyên tố dinh dưỡng, người ta dùng phân trộn.

Ví dụ, canxi amoni nitrat (CAN). CAN dùng trong trường hợp đất trồng mang tính axit. Ở đây AN không thích hợp.

Ngay từ những năm 60 đã dùng CAN với hàm lượng 2,1% nitơ (tương ứng 60% AN), sau này dùng loại cao hơn khoảng 26 - 27% nitơ (tương ứng 75% AN).

Thùng trộn dung dịch đậm đặc NH_4NO_3 với bột đá vôi hoặc dolomit, đá phấn, canxi cacbonat kết tủa, thường dùng đá vôi kích thước 0,1 - 0,2 mm và amoni nitrat 92 - 95%. Hàm ẩm sau trộn, làm lạnh đạt khoảng 2 - 4%, hàm ẩm cũng có thể biến động tùy nồng độ NH_4NO_3 . Nồng độ càng cao hàm ẩm càng nhỏ song nhiệt độ càng cao dễ gây phản ứng phân huỷ.

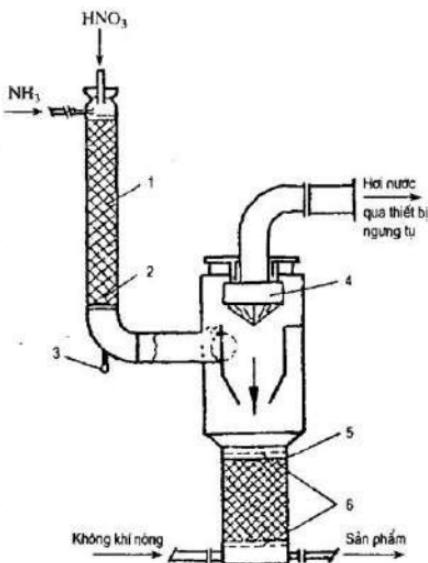


Vì vậy với NH_4NO_3 nồng độ 94% đạt nhiệt độ 135°C, tránh được phản ứng trên. Tuy vậy vẫn tồn thất một phần dưới dạng còn vài phần trăm $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ trong sản phẩm.

Tương tự, nếu trộn KCl sẽ được phân hỗn hợp đậm kali theo phản ứng:



Tính chất vật lý của loại phân này có nhiều ưu điểm hơn NH_4NO_3 . Cũng có thể trộn khô, hoặc đưa KCl vào NH_4NO_3 dạng nồng lỏng, hoặc đưa dung dịch KCl vào dung dịch NH_4NO_3 , tiến hành cộ đặc, đảm bảo thành phần nitơ trong khoảng 16 - 16,5%, K_2O trong khoảng 25 - 28%.



Hình 2.39.

§3. URÊ

Urê còn gọi là cacbamit, là một loại phân đậm vào loại giàu nitơ có giá trị dinh dưỡng nhất, hàm lượng nitơ tối 46,6 % nằm dưới dạng gốc amin.

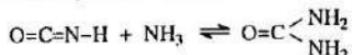
Ngoài dùng làm phân bón hoá học, nhiều ngành công nghiệp quan trọng khác sử dụng urê và những sản xuất của urê như công nghiệp chế tạo thuỷ tinh hữu cơ, nhựa, dược phẩm, thuốc nhuộm hữu cơ, công nghiệp sơn, công nghiệp quốc phòng, tuyển khoáng. Urê còn được sử dụng trong thức ăn gia súc.

1. Về tính chất của urê

Công thức hoá học của urê: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ là loại axit cacbonic hoàn toàn thay thế bởi hai nhóm amin (loại diamit của axit cacbonic $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$), nó là sản phẩm cuối cùng của quá

trình chuyển hoá protein trong cơ thể của sinh vật, vì vậy trong nước tiểu của động vật có vú đều chứa một lượng lớn urê. Mỗi ngày một người lớn thải ra tối 25 - 30 gam urê. Chính vì vậy năm 1773 từ nước tiểu người ta đã phát hiện ra urê.

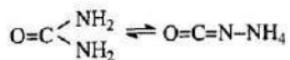
Năm 1828 tổng hợp urê từ axit xyanuric và amoniac:



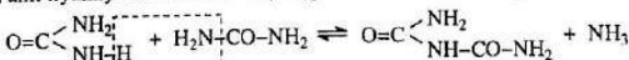
Ở dạng nguyên chất urê tồn tại dưới dạng những tinh thể trong suốt. Sản phẩm urê công nghiệp thường là những tinh thể mang màu trắng hoặc vàng nhạt; từ dung dịch nước hoặc rượu, urê kết tinh dạng tinh thể lông trụ dài và mảnh.

Những thông số lý hoá cơ bản như sau: khối lượng riêng $1,335 \text{ kg/m}^3$, nhiệt dung riêng: $0,321 \text{ kcal/g.}^\circ\text{C}$, nhiệt độ nóng chảy của urê nguyên chất là $152,7^\circ\text{C}$; ở dạng rắn urê không có mùi.

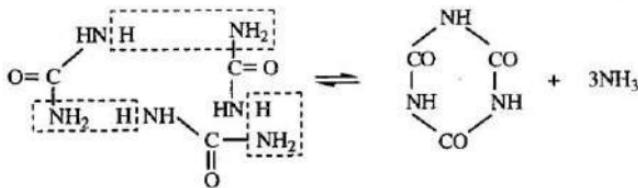
Dưới 130°C , trong chân không urê chỉ bay hơi mà không bị phân huỷ, ở nhiệt độ cao hơn nữa ($160 - 190^\circ\text{C}$) khi bay hơi, sẽ bắt đầu phân huỷ cho amoni xyanat (nếu như đun nóng từ từ).



Ngay ở áp suất thường và ở 150°C , nếu như cung cấp một nhiệt lượng lớn, urê sẽ phân huỷ thành amoniac, axit xyanhydric và biurê - một hợp chất rất khó tan trong nước.



Như vậy có thể coi biurê như sản phẩm của phản ứng trùng ngưng giữa hai phân tử urê, hàm lượng biurê tăng lên theo nhiệt độ và thời gian nung nóng, vượt quá 170°C , sẽ xảy ra phản ứng trùng ngưng 3 phân tử, tách ra 3 phân tử NH_3 và hình thành một hợp chất mạch vòng.

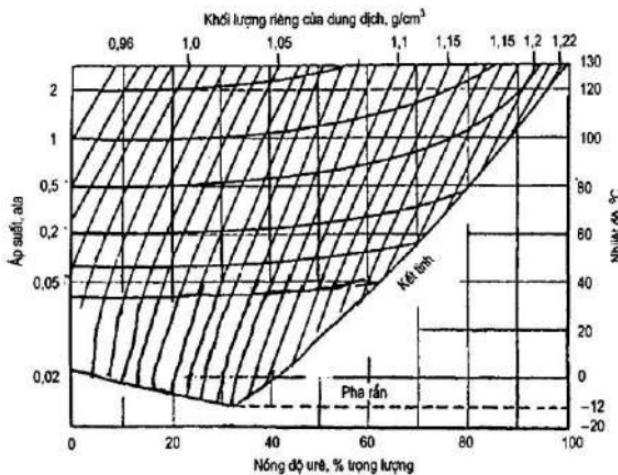


Urê hòa tan nhiều trong nước.

Ví dụ: Độ hòa tan trong nước thay đổi theo nhiệt độ như sau:

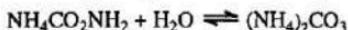
Nhiệt độ, °C	0	20	40	60	80	100	120
Độ hòa tan, %	40,0	51,14	62,3	71,1	79,4	87,89	95,0

Toán đồ của M-Frejek (hình 2.40) giúp xác định độ hòa tan của urê trong nước, khối lượng riêng của dung dịch (g/cm^3), áp suất hơi (at) và nhiệt độ sôi của dung dịch ($^\circ\text{C}$). Có thể thấy hệ H_2O - urê có điểm eutectic ứng với dung dịch có 32% khối lượng của urê và nhiệt độ -12°C .



Hình 2.40. Toán đồ tính quan hệ áp suất, nhiệt độ và độ hòa tan hệ H_2O - urê.

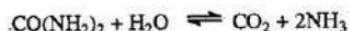
Trong dung dịch nước - urê dần bị solvat hoá, trước hết hình thành $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, sau đó tiếp tục chuyển thành cacbonat:



Cacbonat là một muối không bền, lại phân huỷ thành amoniac và khí cacbonic.

Tuy vậy, ở nhiệt độ thường, tốc độ của phản ứng solvat hoá tiến hành rất chậm. Vì vậy có thể coi như ở nhiệt độ dưới 80°C, dung dịch nước - urê là một dung dịch bền. Trên 80°C tốc độ phản ứng tăng rõ rệt, dung dịch càng loãng, tốc độ phản ứng càng lớn.

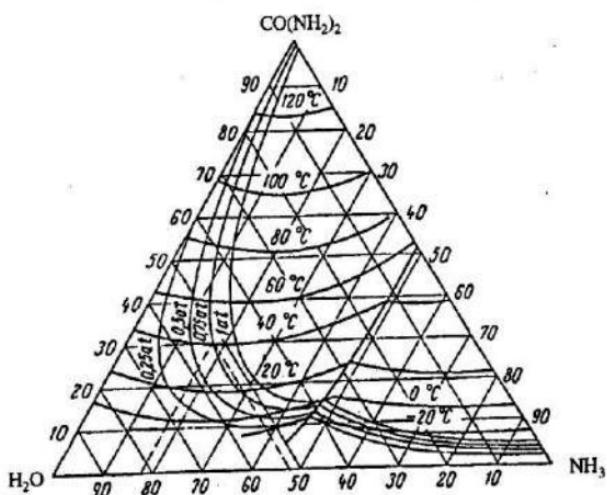
Trên 130°C dung dịch urê sẽ phản ứng thành NH₃ và CO₂. Cũng như các hợp chất gốc amin khác, trong môi trường axit hoặc kiềm, bị đun nóng phản ứng phản ứng tiến hành càng nhanh:



Urê dễ tan trong amoniac lỏng.

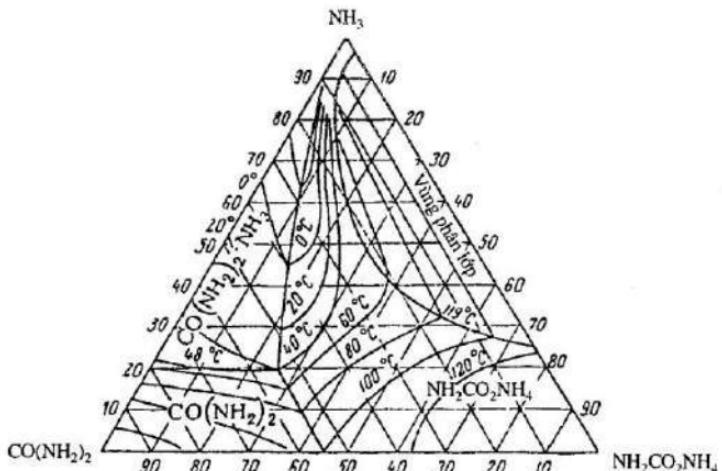
Hình 2.41 cho biết đường kết tinh của hệ NH₃ - urê - H₂O. Ở nhiệt độ 46°C, ứng với hệ có thành phần urê chiếm 77,4% và NH₃ chiếm 22,6% (khối lượng) hình thành một hợp chất không ổn định (NH₂)₂CO.NH₃, tương ứng một điểm chuyển; hợp chất này chỉ tồn tại trong hệ dư amoniac. Trên 46°C vẫn là đường cong bão hòa CO(NH₂)₂ trong amoniac lỏng.

Thực ra tuỳ điều kiện thí nghiệm, số liệu về cân bằng pha của hệ CO(NH₂) - NH₃ (lỏng) của các cán bộ nghiên cứu đưa ra có khác nhau ít nhiều, song có thể sử dụng hình 2.41 để tính toán.



Hình 2.41. Đồ thị pha hệ urê - nước - amoniac.

Hình 2.42 giới thiệu đồ thị chỉ thành phần của hệ CO(NH₂)₂ - NH₃ - NH₂-CO-NH₄. Đồ thị này gần hơn so với điều kiện trong thực tế sản xuất ở quy mô công nghiệp.



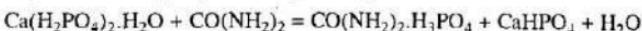
Hình 2.42. Đồ thị pha hệ NH_3 - ure - cacbami.

Các điểm trên đồ thị tính theo nồng độ phân tử gam, ứng với nhiệt độ biến động từ -20°C đến 120°C và ở điều kiện áp suất làm việc từ 0,25 đến 1 atm.

Ví dụ ở 0,75 atm, 40°C hệ có thành phần 18% mol NH_3 , 30,1% mol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ hay 10% khối lượng NH_3 , 59,1% khối lượng $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Về tính chất hóa học, ure là một loại muối bazơ yếu.

Một tính chất được sử dụng rộng rãi trong chế tạo phân trộn là urê có thể kết hợp với một số loại axit để tạo thành muối. Ví dụ, với axit nitric ta có $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, với axit photphoric hoặc monocanxi photphat theo phản ứng:



với axit clohydric có $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$... đặc biệt $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ có dạng tinh thể hình thoi, rất dễ tan trong nước.

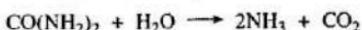
Urê còn có khả năng tạo phức với nhiều muối của kim loại.

Ví dụ: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$...

Urê còn có khả năng phản ứng với axit và một loạt muối. Người ta lợi dụng tính chất này để tạo phân hỗn hợp. Ngoài ra urê có khả năng tiến hành một loại phản ứng trao đổi để hình thành các sản phẩm sử dụng rộng rãi trong công nghiệp khác (chế tạo urêthan, urêfomandhyt). Trong nông nghiệp, do giá thành cao, ban đầu phạm vi sử dụng còn hạn chế, song do giá thành hạ liên tục, thấp nhất vào năm 1993, giá cà chì còn bằng 1/3 năm 1980 (từ 300 USD/tấn năm 1980 còn trên 100 USD/tấn năm 1993, tới nay giá có nhích lên chút ít - giá f.o.b ở Tây Âu).

Urê được xem như một trong những loại phân tương đối chậm tan vì trước khi trở thành nguyên tố dinh dưỡng dễ hấp thu bởi cây trồng - đặc biệt với ngũ cốc, từ khi rải phân đến khi thành nguyên tố dinh dưỡng trong đất, urê trải qua hai bước biến đổi:

Trước hết là quá trình solvat hoá:



Sau đó là quá trình nitrit hoá rồi nitrat hoá nhờ phản ứng oxy hoá amoniac dưới tác dụng của vi sinh vật, đặc biệt ở những vùng, những mùa ẩm áp, ẩm ướt; cũng do vậy nên ít tổn thất.

Phân urê được xem là loại phân tốt cho cây lúa và các loại ngũ cốc khác, chính do đó phân urê trở thành loại phân được ưa thích nhất ở các nước Châu Á, tốc độ tăng trưởng, sản lượng vào loại cao nhất.

Urê ít hút ẩm so với amoni nitrat, song cao hơn so với amoni sunfat. Tuy dễ bảo quản, vận chuyển song biện pháp chống ẩm - đặc biệt trong môi trường ẩm của các nước nhiệt đới vẫn phải đặt ra, như tạo lớp phủ bằng đất sét, dầu, tạo hạt hoặc bổ sung formaldehyd vào urê nóng chảy trước khi tạo hạt hoặc dùn đầy.

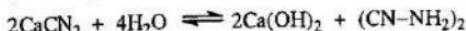
2. Những phương pháp chế tạo

Năm 1773 lần đầu tiên phân lập urê bằng quá trình kết tinh từ urin.

Trong khoảng thời gian công nghệ tổng hợp NH_3 từ nguyên tố N_2 và H_2 chưa được phát triển, ở quy mô công nghiệp người ta chế tạo urê chủ yếu từ canxi xyanamat (1920 - hãng DuPont ở Canada đầu tiên sử dụng phương pháp này). Ở các nước đi theo hướng này, về công nghệ có khác nhau đôi chút, như sử dụng các loại axit khác nhau, trình tự thao tác khác nhau, song đại thể về nguyên tắc đều giống nhau.

Đó là:

Trước hết canxi xyanamat phản ứng với nước lạnh chuyển thành amin dixyanamat:

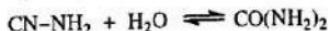


Sau đó hoặc dùng CO_2 , H_2SO_4 hoặc các axit, các hợp chất khác để kết tủa tách $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được amin xyanamat:



Nếu dùng CO_2 để kết tủa Ca, thường tiến hành ở nhiệt độ khoảng 40°C . Ở nhiệt độ này tốc độ phản ứng cũng đã dù nhanh, nhiệt độ cao hơn sẽ xảy ra phản ứng trùng hợp $\text{CN}-\text{NH}_2$. Kết thúc phản ứng, dung dịch chứa chừng 7 - 10% H_2CN_2 .

Nâng cao nhiệt độ dung dịch sản phẩm, đặc biệt trong điều kiện có xúc tác, ví dụ MnO_2 , axit sunfuric loãng... xảy ra phản ứng tạo urê:



Theo phương pháp này, trước hết nghiên mịn CaCN_2 , trộn hình thành dung dịch huyền phù CaCN_2 -nước, thông CO_2 dưới áp suất cao, lọc CaCO_3 , sau đó bổ sung axit sunfuric loãng, nâng nhiệt độ lên 50 - 70°C; phản ứng sonvát hoá tạo urê, tách CaSO_4 , cô đặc, tạo hạt.

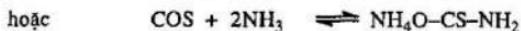
Hàm lượng nitơ trong sản phẩm vào khoảng 44%, trong đó 41% ở dạng urê, 1% dạng muối amoni, 1,5% ở dạng biurê, 1% ở dạng amoni dyxyamid, một dạng hợp chất có hại đối với cây trồng.

Phương án này chỉ được phát triển sau khi công nghệ chế tạo canxi xyanamat đã phát triển ở quy mô lớn trong một số nước chất lượng sản phẩm kém; quá trình sản xuất từ nguyên liệu, sản phẩm trung gian đến sản phẩm cuối cùng đều độc hại đối với người, dễ đóng rắn khi để trong kho.

Sau khi công nghiệp tổng hợp NH_3 được phát triển mạnh mẽ, tổng hợp urê từ NH_3 , lỏng và CO_2 đã dần thay thế phương pháp này.

Ngoài ra cũng còn một số phương pháp tận dụng khí thải sản xuất ure:

Ví dụ thực hiện phản ứng:

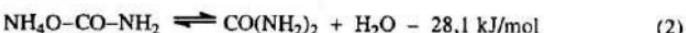


3. Cơ sở hoá lý của phương pháp tổng hợp urê từ amoniac lỏng và CO_2

Từ năm 1868 bắt đầu chế tạo urê theo phản ứng tổng hợp:



Sau đó tách nước:



Ngoài hai phản ứng chính, hai chiều này còn một số phản ứng phụ:



Trước hết xét phản ứng thứ nhất trong hai phản ứng chính, phản ứng hình thành amoni cacbamat. Amoniac và CO_2 có thể phản ứng ngay trong điều kiện bình thường. Chính vì vậy amoni cacbamat thường xuất hiện ngay trong thương phẩm amoni cacbonat - kết quả của phản ứng giữa NH_3 và CO_2 .

Đây là một phản ứng tỏa nhiệt, tiến hành nhanh.

Sản phẩm amoni cacbamat là một hợp chất không ổn định, dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao; ở áp suất thường, trên 57 - 59°C hoàn toàn bị phân hủy thành NH_3 và CO_2 .

Hình 2.43 giới thiệu ảnh hưởng của áp suất, nhiệt độ tới hệ ba cấu tử NH_4CONH_2 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - CO_2 , NH_3 .

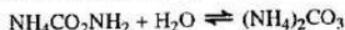
Qua đây có thể thấy áp suất hơi tăng rất nhanh theo nhiệt độ.

Ở 152°C, áp suất 83,3 at xuất hiện điểm cân bằng pha:



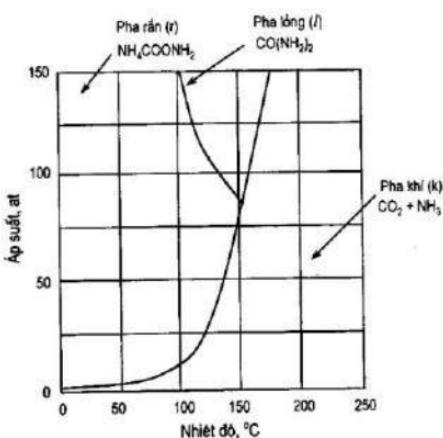
Như vậy có thể thấy, áp suất càng cao amoni cacbamat càng ổn định, như vậy để chế tạo cacbamat cần tiến hành ở áp suất cao, nhất là trong trường hợp tổng hợp ở nhiệt độ cao.

Amoni cacbamat tan trong nước một phần bị solvat hoá hình thành amoni cacbonat theo phản ứng:

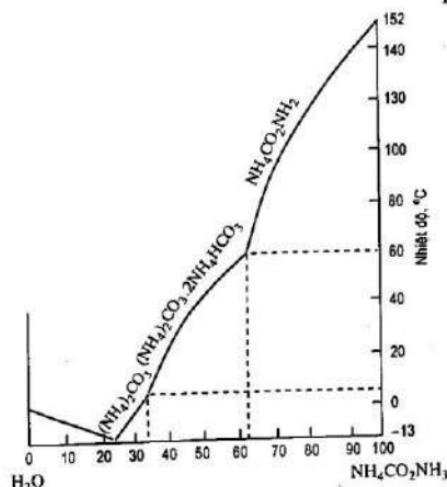


Sự có mặt của amoniac có thể làm giảm độ hoà tan ấy.

Hình 2.44 giới thiệu đồ thị pha hệ H_2O - amoni cacbamat.



Hình 2.43. Quan hệ áp suất hơi bão hòa và nhiệt độ.



Hình 2.44. Đồ thị pha hệ H_2O - amoni cacbamat.

Như vậy có 1 điểm eutectic ứng với nhiệt độ -13°C , có hai điểm chuyển trong miền -13°C đến 45°C dung dịch amoni cacbamat bão hòa amoni cacbonat; trong miền từ $+5$ đến 60°C bão hòa muối kép $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$.

Tới nhiệt độ trên 60°C bão hòa amoni cacbamat trong hệ amoni cacbamat – nước (trạng thái nóng lỏng).

Ở miền nhiệt độ $0^{\circ}\text{C} - 118^{\circ}\text{C}$, amoni cacbamat hòa tan rất ít trong NH_3 lỏng. Ví dụ ở 60°C độ hòa tan này vào khoảng 0,1%.

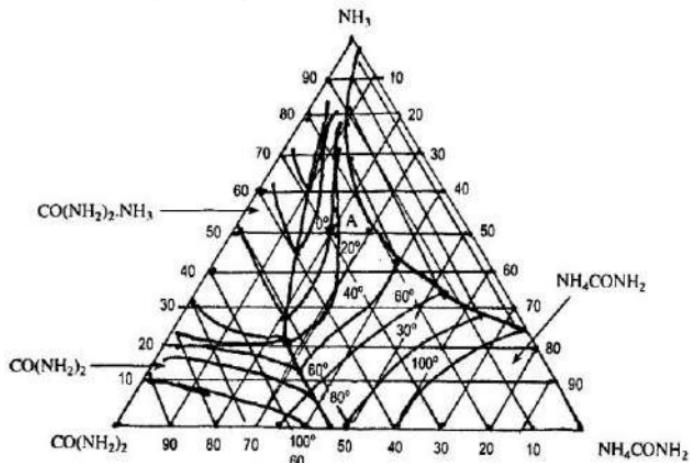
Ở nhiệt độ $118^{\circ}\text{C} - 119^{\circ}\text{C}$ hệ $\text{NH}_3 - \text{NH}_2\text{CONH}_2$ có hai pha lỏng ở trạng thái cân bằng với thể rắn cacbamat, một cacbamat ngậm 3% NH_3 lỏng, một cacbamat ngậm 26% NH_3 lỏng.

Sau phản ứng thứ nhất, một phản ứng tỏa khá nhiều nhiệt là phản ứng thu nhiệt, tách nước tạo thành urê.

Sự có mặt của urê làm thay đổi nhiều độ hòa tan của amoni cacbamat trong amoniac lỏng. Có thể thấy rõ trên hình 2.45, đồ thị pha của hệ $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Theo đó có 4 miền:

Miền kết tinh của urê, của amoni cacbamat, của $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ và miền thứ 4, miền hỗn hợp hai loại thể lỏng ở trạng thái cân bằng, thành phần của hai loại này nằm trên giao điểm giữa đường biên của miền và đường đẳng nhiệt.

Ví dụ: Ở điểm A, hệ bao gồm 20% $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, 40% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ và 50% NH_3 nhiệt độ 10°C . Ở điểm B, hệ bao gồm 30% $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, 40% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ và 30% NH_3 nhiệt độ 40°C .



Hình 2.45. Đồ thị pha hệ $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Nhiệt độ nóng chảy của amoni cacbamat trong khoảng 147 - 152°C (sai số này do việc xác định nhiệt độ nóng chảy rất khó, khi đun nóng một phần cacbamat bị phan hủy, sản phẩm phan hủy là H₂O, urê làm thay đổi nhiệt độ nóng chảy này).

Ví dụ, nếu hệ có lắn 9,2% nước, nhiệt độ nóng chảy tụt xuống 140°C; nếu lắn 14,7% nước, nhiệt độ này giảm xuống 130°C.

Trên hệ CO(NH₂)₂ - NH₄CO₂NH₂ có điểm nóng chảy thấp nhất ứng với 59% cacbamat và 41% CO(NH₂)₂, nhiệt độ này là 98°C; hệ có 15% urê nhiệt độ nóng chảy của cacbamat hạ xuống 140°C (xem hình 2.46). Thêm nữa, sản phẩm phụ amoni bicacbonat cũng hạ thấp nhiệt độ nóng chảy này.

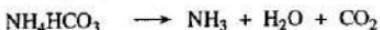
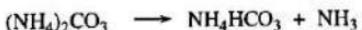
Tốc độ của phản ứng thứ hai hình thành urê tiến hành rất chậm vì vậy có thể nói: urê hình thành trong pha lỏng của cacbamat.



Hơi nước cũng tác dụng với cacbamat, một phần chuyển thành amoni cacbonat:



Cacbonat không ổn định, tiếp tục chuyển thành bicacbonat rồi phân hủy thành NH₃ và CO₂:



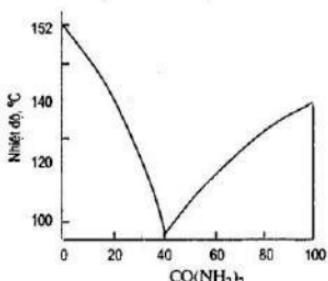
Phản ứng diễn ra cho tới khi đạt áp suất cân bằng ở nhiệt độ ấy. Theo với các phản ứng này, nhiệt độ nóng chảy của cacbamat giảm, tốc độ phản ứng hình thành urê càng tăng dần vì khi đó phản ứng diễn ra hoàn toàn trong pha lỏng.

Như vậy H₂O làm tăng tốc độ của phản ứng, đóng vai trò như xúc tác trong một phản ứng tự xúc tác cho nên có thể xem phản ứng tổng hợp urê như phản ứng tự xúc tác. Theo với lượng nước tăng, phản ứng chậm dần đi dần đến trạng thái cân bằng.

Phản ứng tạo cacbamat là phản ứng 2 chiều - một sự cân bằng giữa NH₃ - CO₂ và sản phẩm amoni cacbamat, hệ ba pha, như vậy theo định luật pha, có 2 bậc tự do. Áp suất thay đổi theo nhiệt độ và thành phần pha khí.

- Khi khởi đầu hình thành cacbamat, thành phần pha khí ổn định, áp suất phan hủy thay đổi theo nhiệt độ.

- Tiếp tục nâng cao nhiệt độ, cacbamat phân hủy; phản ứng trong công nghiệp tiến



Hình 2.46. Nhiệt độ nóng chảy
hệ CO(NH₂)₂ - NH₄CO₂NH₂.

hành trong bình phản ứng kín, cao áp, đẳng tích, quá trình phản ứng càng phức tạp, phản ứng trong hệ cân bằng hóa học và cân bằng pha khí lỏng bởi vậy mức độ nạp liệu trong bình cao áp ảnh hưởng trực tiếp tới khoảng không gian tự do chứa khí, qua đó ảnh hưởng tới áp suất tổng hợp. Ví dụ mức nạp liệu cao, áp suất của khí thoát trong quá trình phản hủy sẽ tăng lên gây trở ngại cho phản ứng phản hủy hơi nước, hình thành urê.

Phản ứng nằm trong miền này có 2 pha vì vậy cũng theo định luật pha, sẽ có ba biến số độc lập: nhiệt độ, tỷ lệ $[CO]$: $[NH_3]$ và tỷ lệ $[NH_2CONH_2]$: $[H_2O]$.

Trong công nghiệp còn khảo sát một biến số khác, "độ lấp đầy" trong thiết bị, đặc trưng bằng lượng nguyên liệu trên đơn vị thể tích bình phản ứng (thường tính bằng g/cm³).

Do phản ứng tạo urê tiến hành trong pha lỏng nên ở nhiệt độ nhất định, suất sản lượng cân bằng tăng lên theo với độ lấp đầy.

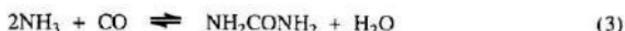
Xét cân bằng hoá học của phản ứng này [2]:

$$K_{II} = \frac{[CO(NH_2)_2][H_2O]}{[NH_4COONH_2]}$$

Bảng dưới đây cho giá trị của hằng số này ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ °C	130	140	150	160	170	180	190	200
K _{II}	0,202	0,221	0,251	0,280	0,306	0,333	0,361	0,391

Cũng có những số liệu cho phép tính hằng số cân bằng của phản ứng tổng quát trong chế tạo urê:



$$K = \frac{[CO(NH_2)_2][H_2O]}{[NH_3]^2[CO]}$$

Theo Frejaques, giá trị hằng số này như sau:

Nhiệt độ °C	77	111	130	140	150	160	170	180	190	200	220
K	0,151	0,346	0,530	0,635	0,764	0,901	1,070	1,250	1,450	1,670	2,200

Yếu tố thứ nhất ảnh hưởng tới phản ứng là nhiệt độ.

Ở áp suất và tỷ lệ NH_3 / CO_2 cố định, với tốc độ nạp liệu cố định hiệu suất chuyển hoá của amoni cacbamat thành urê, tăng theo nhiệt độ và qua giá trị cực đại ở khoảng nhiệt độ 180 - 190°C, tiếp tục tăng nhiệt độ, hiệu suất sẽ giảm nhanh do bùn thán tốc độ phản hủy cacbamat thành CO_2 , NH_3 theo phản ứng nhiệt phản. Thêm nữa nhiệt độ cao, đặc biệt khi vượt qua 190°C, tốc độ ăn mòn kim loại sẽ tăng lên với tỷ lệ NH_3 / CO_2 . Hầu hết các kết quả nghiên cứu đều cho thấy quá lượng CO_2 hầu như không ảnh hưởng gì tới hiệu suất chuyển

hoá, song ngược lại: dư NH_3 sẽ làm tăng hiệu suất này; người ta cho rằng amoniac đóng vai trò của một tác nhân khử nước, NH_3 kết hợp với nước, kéo nước ra khỏi phản ứng làm chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành urê; mặt khác dư lượng này giúp kéo nhiệt ra khỏi vùng phản ứng. Cũng có những công trình nghiên cứu các phương án bổ sung chất hút nước vào hệ phản ứng ví dụ MgSO_4 , CaCl_2 , Al_2O_3 ... song đều không có kết quả vì bản thân chúng tham gia phản ứng với các cấu tử có mặt trong phản ứng.

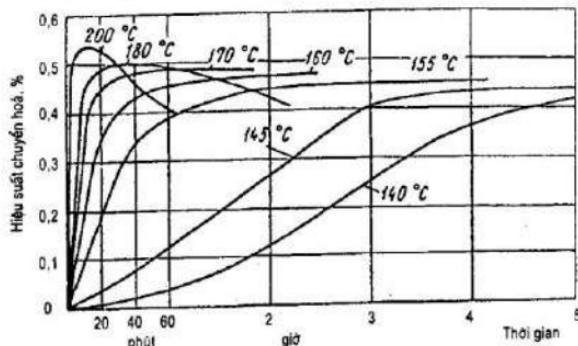
Tuy vậy cần tính toán kinh tế để xác định tỷ lệ này. Thực tế sản xuất cho thấy tỷ lệ $\text{NH}_3 / \text{CO}_2$ hợp lý nhất trong miền 4 - 5.0, tương ứng dư NH_3 cỡ 100 - 150%.

Bên cạnh đó thuần độ của nguyên liệu, đặc biệt là CO_2 có ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hoá. Trong dây chuyền tổng hợp NH_3 , CO_2 thường là sản phẩm của quá trình tái sinh - hấp thụ trong công đoạn khử CO_2 , vì vậy thường sau khi khử H_2S , trong CO_2 còn khí nitơ, hydro, oxyt cacbon và oxy. Những khí này làm giảm áp suất tổng hợp. Vì vậy mức độ giảm của hiệu suất chuyển hoá gần như tỷ lệ thuận với nồng độ các chất khí tạp chất này.

Ví dụ, dùng CO_2 có độ sạch 98 - 99% ngoài ra là khí lân này, hiệu suất chuyển hoá đạt 65%; nếu độ sạch chỉ đạt 85% hiệu suất chỉ còn 45%, chưa kể hàm lượng khí lân tăng, khối lượng riêng của hệ giảm dần tới cường độ thiết bị kém, tốn năng lượng nếu dẫn khí, hoá lỏng CO_2 trước khi vào bình phản ứng.

Những nghiên cứu về động học của phản ứng cho thấy: ở khoảng 100 atm và 150°C, tốc độ của phản ứng tạo cacbamat tiến hành rất nhanh, tăng lên theo tỷ lệ thuận với bình phương của áp suất tổng hợp, và trong một miền nhiệt độ nhất định, tốc độ tăng theo nhiệt độ.

Phản ứng nhả nước tạo urê chậm hơn, phức tạp hơn. Hình 2.47 giới thiệu kết quả nghiên cứu tốc độ của phản ứng phân hủy cacbamat trong miền nhiệt độ 130 - 220°C, với tỷ lệ $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$, dưới dạng biến thiên của hiệu suất chuyển hoá theo thời gian dun nóng hệ cacbamat và nhiệt độ.



Hình 2.47. Tốc độ thoát nước của amoni cacbamat ứng với tỷ lệ $\text{NH}_3 / \text{CO}_2 = 2$.

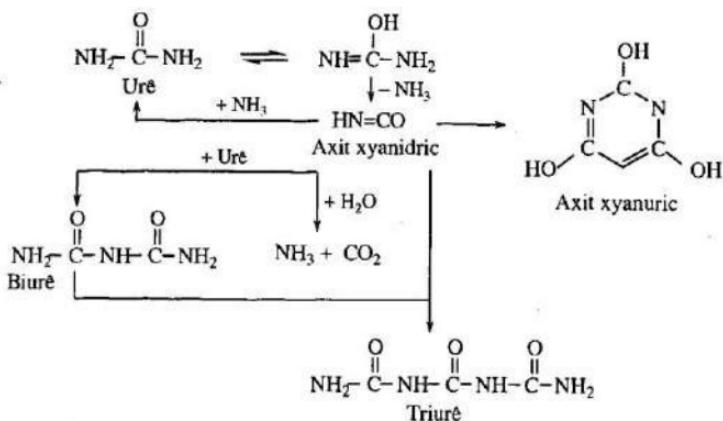
Qua đó có thể thấy: ban đầu, dưới 150°C (nhiệt độ nóng chảy của cacbamat) phản ứng ở hệ rắn tốc độ phản ứng chậm chạp, lúc này nước vừa sản sinh đóng vai trò xúc tác (dạng của chùm đường cong tương tự dạng đường cong của các phản ứng tự xúc tác).

Đến khi nhiệt độ của hệ tăng lên đến 155°C và tới 180°C , phản ứng tiến hành với tốc độ cao; cao hơn nữa thấy rõ đã xảy ra nhiều phản ứng phụ tiếp sau đó. Muốn giảm ảnh hưởng của phản ứng phụ dạng có khả năng tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn ($190 - 220^{\circ}\text{C}$), cần sử dụng biện pháp tăng lượng NH_3 trong nguyên liệu. Như vậy nhiệt độ càng cao càng mau đạt hiệu suất chuyển hóa cực đại.

Trong tổng hợp urê, một vấn đề lớn là ngăn ngừa phản ứng tạo biurê.

Phản ứng chất của urê đã dễ cung cấp tới khả năng tạo biurê và các sản phẩm khác khi gia nhiệt urê.

Khái quát có thể xét sơ đồ sau:



Như vậy tùy điều kiện, từ urê có thể hình thành biurê, triurê, xyanic axit và xyanuric axit.

Ngoài ra còn có thể hình thành một loạt sản phẩm khác như tetraurê, melamin, amelin, amelid và các sản phẩm khác của các quá trình trùng hợp khác.

Có thể viết phản ứng tạo biurê dưới dạng phương trình phản ứng sau:



Axit xyanic, một sản phẩm trung gian cũng phản ứng tiếp với urê tạo biurê:



Lượng biure hình thành nhiều hay ít tùy thuộc vào nhiệt độ, nồng độ của urê, của NH_3 và áp suất.

Với urê ở dạng mảnh, thỏi hình thành do dùn dầy, cho phép hàm lượng biure dưới 1%, tinh thể dưới 0,6%. Nếu lên đến 2,5% có nguy cơ làm chết cây trồng.

Hàm lượng biure trong khối sản phẩm tăng lên theo nhiệt độ, nồng độ urê và thời gian dừng trong bình phản ứng, cũng như trong quá trình cô đặc urê trước khi đưa đi kết tinh. Vì vậy biện pháp phòng ngừa là cố hạ thấp nhiệt độ cô đặc đến mức có thể, ví dụ cô đặc chân không, cô đặc loại màng, cô đặc bay hơi trong gió nóng, đồng thời hạ thấp thời gian lưu của sản phẩm trong thiết bị này. Cũng có nơi dùng biện pháp đưa khí trơ vào các bước chưng phân ly nhằm hạ thấp áp suất hơi nước bão hòa.

4. Những vấn đề công nghệ

Nguyên liệu dùng trong tổng hợp urê là amoniac lỏng và cacbonic dạng lỏng hoặc khí cao áp. Amoniac là sản phẩm của phản ứng tổng hợp NH_3 , nồng độ NH_3 vào khoảng 99,5%, và hàm lượng dầu dưới 15 ppm.

Khí CO_2 đến từ phân xưởng tinh chế khí; cần đạt nồng độ 98% và dưới 1 mg/Nm³ hợp chất sunfua. Chính tạp chất trong CO_2 thường ảnh hưởng rất lớn tới hiệu suất tổng hợp.

Quá trình sản xuất urê bao gồm mấy bước:

Làm sạch khí CO_2 ; tổng hợp urê từ NH_3 và CO_2 ; chưng sản phẩm của phản ứng tổng hợp; chuyển dung dịch urê thành sản phẩm thể rắn; thu hồi khí tách ra trong quá trình chưng phân ly.

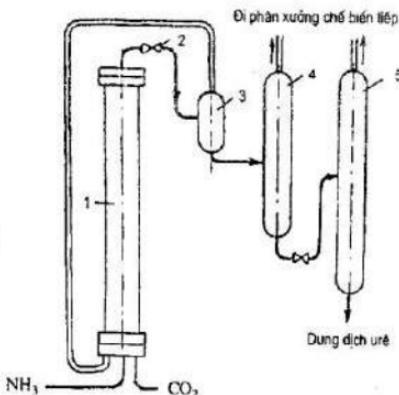
Thường dựa vào phương thức thu hồi khí tách ra từ tháp chưng (thành phần chưa phản ứng là chủ yếu), người ta phân ra 3 loại dây chuyền công nghệ:

Dây chuyền một chiều, còn gọi là dây chuyền không tuần hoàn. Đây là dây chuyền đơn giản nhất, đầu tư vốn cho xây dựng dây chuyền ít nhất, chi phí cho sản xuất thấp nhất.

Hình 2.48 cho ta một hình ảnh khái quát về dây chuyền này. Bơm amoniac lỏng và khí CO_2 lên 200 atm và đưa vào tháp tổng hợp. Giữ nhiệt độ tổng hợp ở khoảng 185°C bằng điều chỉnh lượng amoniac dư; 35% tổng lượng NH_3 và 75% CO_2 chuyển hoá thành sản phẩm ứng với lượng NH_3 dư 100%. Dung dịch sản phẩm bao gồm 80% urê (sau khi cacbamat đã phân hủy), khí thải gồm NH_3 và CO_2 chưa phản ứng đưa sang chế tạo amoni nitrat, amoni sunfat, hoặc đưa khí thải phản ứng với CaSO_4 chế tạo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và CaCO_3 . Sau hấp thụ tạo sản phẩm như vậy khí thải được phóng không.

Với những cơ sở sản xuất lớn, thường cho rằng phương án này không kinh tế vì thực ra chỉ có khoảng 30 - 50% lượng amoniac nguyên liệu cho tổng hợp urê được sử dụng cho việc hình thành sản phẩm; để tăng giá trị kinh tế, cần gắn liền và cung cấp nguyên liệu cho một cơ sở sản xuất nitrat, hoặc sunfat amoni với sản lượng lớn hơn cơ sở sản xuất urê. Cứ sản xuất 1 tấn urê đồng thời sản xuất 5 - 7,5 tấn amoni nitrat.

Hình 2.48. Dây chuyền một chiều:
1-tháp tổng hợp urê; 2-van giảm áp; 3-bình phân ly;
4-tháp chung 1; 5-tháp chung 2.

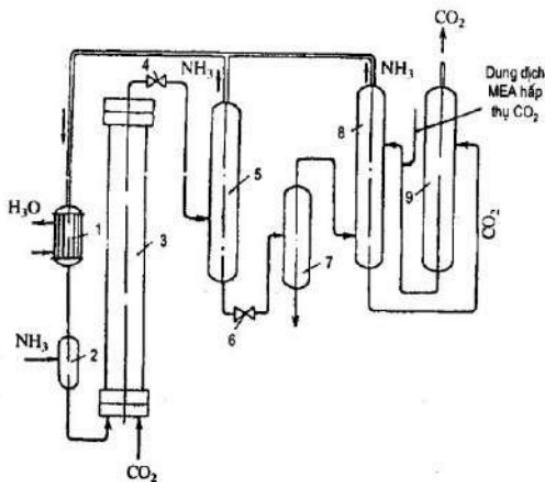


Ở dây chuyền nửa tuần hoàn, từ chưng luyện 1 lần, hệ nóng lỏng qua chung 2 lần. Phản ứng NH₃ quay trở lại hệ thống, vừa thu hồi năng lượng, vừa nâng cao hiệu suất sử dụng NH₃, không thu hồi CO₂ để đưa trở lại dây chuyền (xem hình 2.49: dây chuyền nửa tuần hoàn Chemico). Theo phương pháp này, cứ sản xuất 1 tấn urê đồng thời sản xuất 2 - 2,5 tấn amoni nitrat. Cũng do dây chuyền đơn giản, khó khăn kỹ thuật tương đối ít, nên vẫn được dùng rộng rãi.

Trong dây chuyền này, tổng hợp urê ở 175 - 185°C, áp suất 170 at, tỷ lệ NH₃ : CO₂ = 6; 75% CO₂ chuyển thành urê.

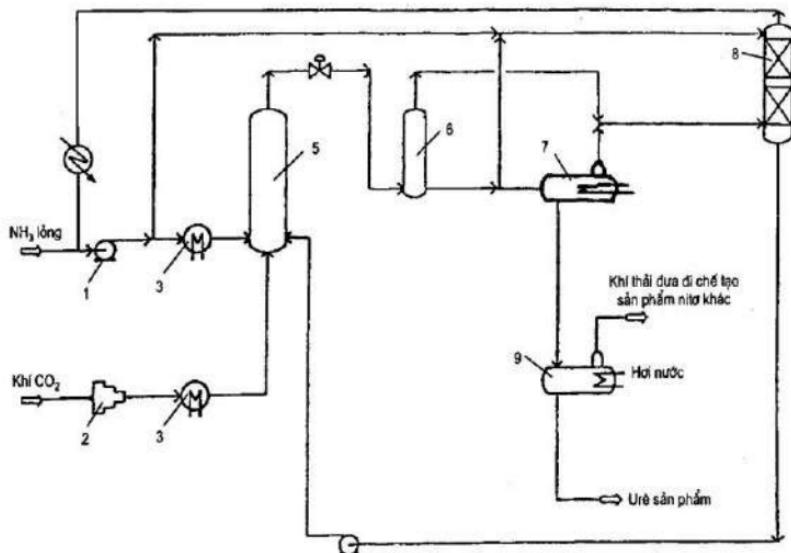
Hình 2.49. Dây chuyền nửa tuần hoàn Chemico:

- 1-thiết bị làm lạnh;
- 2-thiết bị trộn;
- 3-tháp tổng hợp urê;
- 4-van giảm áp;
- 5-tháp chung bậc 1;
- 6-van giảm áp;
- 7-tháp chung bậc 2;
- 8-tháp hấp thụ;
- 9-tháp nhả.



Sản phẩm nồng lỏng cacbamit giảm áp xuống 17,5 - 20 atm qua tháp chưng 5, tách ra NH_3 quay trở về tổng hợp, qua giảm áp lần 2 về tháp chưng (7); NH_3 , CO tiếp tục tách khỏi dung dịch qua tháp hấp thụ (8), ở đây NH_3 trở lại dây chuyển, dung dịch monoetanolamin hấp thụ CO_2 , dung dịch cacbonat MEA qua phân hủy, thu hồi CO_2 và dung dịch MEA.

Hình 2.50 giới thiệu một dây chuyền tuần hoàn một phần của công ty Mitsui Toatsu.



Hình 2.50. Dây chuyền tuần hoàn 1 phần Mitsui Toatsu:

1- bơm tuần hoàn; 2- máy nén; 3- thiết bị gia nhiệt; 4- thiết bị làm lạnh; 5- tháp tổng hợp urê; 6- tháp phân ly áp suất cao (cao áp); 7- thiết bị nén cao áp; 8- tháp hấp thụ cao áp; 9- tháp carbamat thấp áp.

Bơm NH_3 lỏng và CO_2 lỏng vào bình phản ứng ở 200 atm; nhờ khống chế lượng NH_3 và lượng dung dịch cacbamit tái sinh, giữ nhiệt độ phản ứng ở 185°C . Dùng dư NH_3 100 - 110%. Quá trình phản ứng 70% NH_3 và 87% CO_2 chuyển thành urê. Phần 30% NH_3 còn lại dùng cho các quá trình sản xuất khác.

Tách NH_3 và CO_2 chưa phản ứng ra khỏi dung dịch urê trong thiết bị phân ly cao áp; dung dịch tiếp tục đi qua thiết bị đun nóng cacbamit ở áp suất thấp như hơi nước.

Khí thải từ thiết bị phân ly cao áp, trộn với khí thải thoát ra từ thiết bị truyền nhiệt số 1 qua tháp hấp thụ ở áp suất cao ở đây khống chế nhiệt độ bằng dòng amoniac qua dẫn nở.

Khí NH₃ thoát ra khỏi tháp hấp thụ qua ngưng tụ, đưa về bình phản ứng tổng hợp urê.

Một phần NH₃ và CO₂ không ngưng tụ trở lại dây chuyền mà chuyển qua một mục đích sản xuất khác.

Dây chuyền tuần hoàn toàn bộ là một dây chuyền vốn đầu tư và chi phí sản xuất cao hơn các dây chuyền trên.

Sản phẩm của tháp tổng hợp bao gồm urê, nước, NH₃ dư và phân cacbamat chưa phản huyễn, có thể từ đây tách ra sản phẩm urê ở dạng dung dịch, không lẫn tạp chất khác cao hơn mức cho phép, và dòng CO₂, NH₃ quay trở lại tháp tổng hợp. Song để tách cacbamat cần thực hiện phản ứng phản huyễn:



Đây là một phản ứng hai chiều, cần giảm áp, cung cấp nhiệt, hấp thụ hạ áp suất riêng phản các cấu tử xuống. Phần NH₃, CO₂ tách ra từ urê có mang theo hơi nước; CO₂, NH₃, H₂O này lại kết hợp trở lại. Khi hạ nhiệt độ (sẽ tỏa nhiệt) hoặc tăng áp. Vì vậy khi ngưng tụ hoặc bị nén hỗn hợp khí này hình thành amoni cacbamat.

Hiện nay tuần hoàn dung dịch amoni cacbamat trở lại tháp là phương án được sử dụng rộng rãi nhất.

Như vậy trong dây chuyền tuần hoàn toàn bộ, toàn bộ CO₂ và NH₃ chưa phản ứng đều quay trở lại bình tổng hợp urê (hiệu suất chuyển hóa đạt 99%) vì vậy không cần liên hợp với một cơ sở phân đậm khác. Như vậy dây chuyền hoạt động độc lập, không phụ thuộc vào các cơ sở sản xuất phối hợp khác. Tuy tuần hoàn dung dịch cacbamat sử dụng rộng song vẫn có các phương thức khác. Đại thể có 5 phương pháp tuần hoàn toàn bộ.

1) Phương pháp tuần hoàn khí nóng

Phương pháp này đã được sử dụng ở nước Đức trong khoảng giữa 2 cuộc Đại chiến Thế giới, thuộc công ty Farbeindustrie ở Oppau.

Hỗn hợp khí chưa phản ứng gồm CO₂, H₂O và NH₃, để tránh hình thành cacbamat ở thể rắn, trực tiếp đưa vào máy nén 5 cấp ngay ở nhiệt độ cao 175 - 216°C có làm lạnh trung gian, nén lên 120 - 130 at, sau đó làm lạnh xuống 160°C để ngưng tụ khí, sau đó đưa về tháp tổng hợp, nhiệt dư có thể dùng để sản sinh hơi nước. Cũng có những loại máy nén ly tâm khác mới xuất hiện, có thể làm việc kiểu tuốc bin và ở nhiệt độ 400 - 540°C, ở đây không cần làm lạnh trung gian. Tuy vậy phương án này có nhược điểm: chi phí cho thiết bị lớn, thao tác khó khăn, ở nhiệt độ cao thiết bị dễ bị ăn mòn.

2) Phương pháp tuần hoàn dung dịch

Dùng nước hấp thụ phần NH₃ và CO₂ chưa phản ứng, hình thành dung dịch amoni cacbonat đưa quay trở lại hệ thống. Để ngăn ảnh hưởng xấu của lượng nước quá lớn trong bình phản ứng, cần thực hiện phản ứng trong điều kiện NH₃ : CO₂ = 7 : 5,1; áp suất 400 at,

nhiệt độ trong miền 200 - 210°C. Khuyết điểm lớn nhất của phương pháp này là nhiệt độ cao, ăn mòn dữ.

3) Phương pháp tuần hoàn amoni cacbamat trong huyền phủ trong dầu

Theo phương pháp này, người ta dẫn hỗn hợp khí $\text{CO}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ vào thùng phản ứng, có bổ sung dầu parafin nhẹ. Cacbamat hình thành từ phản ứng chuyển sang trạng thái rắn huyền phủ trong dầu với hàm lượng thể rắn trong khoảng 30 - 40%; qua máy nén, nén về tháp tổng hợp, cùng NH_3 và CO_2 mới dẫn vào tổng hợp thành cacbamat.

Sản phẩm cacbamat qua phản ứng, dầu tách ra khỏi urê bằng phương pháp gạn tách, quay trở lại dây chuyền sử dụng lại.

Đây là công nghệ của hãng Pechiney (Pháp). Hãng này đã đưa vào sản xuất phân urê tại các cơ sở của hãng.

Dầu khoáng vật được đưa vào bình phản ứng hình thành một lớp màng bảo vệ chống ăn mòn; ngoài ra dầu còn có tác dụng làm giảm nhiệt phản ứng trong tháp, tạo điều kiện không chế tối nhiệt độ trong bình phản ứng.

4) Phương pháp hấp thụ tùng phản

Phương pháp này cho phép tách amoniac và CO_2 bằng cách chọn dung dịch có tính chất hấp phụ chọn lọc đối với NH_3 và CO_2 . Qua tái sinh tách khí đã bị hấp thụ, cùng phần khí chưa bị hấp thụ đưa vào tháp tổng hợp.

Có thể hấp thụ chọn lọc amoniac bằng một trong các dung dịch: dung dịch nước - urê amoni nitrat, dung dịch nước monoamophot, dung dịch amoni bicacbonat.

Còn CO_2 , hấp thụ bằng rượu gốc amin như monoethanol amin. Sau khi tái sinh thu hồi lại NH_3 , CO_2 , qua nén lên áp suất cao quay lại phản ứng. Đây là một phương pháp tương đối mới, hoàn toàn tránh được hiện tượng hỗn hợp khí hình thành tinh thể cacbamat amin trước khi đi vào tháp tổng hợp. Được sử dụng ở một số nước như Thuỵ Điển (Inventa), Mỹ (CPI, Allied), Ý (Montecatini), Hà Lan, Nhật...

Ưu điểm của phương pháp này là hiệu suất chuyển hoá có thể cao vì không có nước tuần hoàn về tháp, tránh được hiện tượng ăn mòn do dung dịch tuần hoàn trở lại tháp. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp là giá rượu amin tương đối cao, tiêu hao nhiệt năng lớn để tái sinh dung dịch.

5) Phương pháp hỗn hợp

Một phương pháp được dùng rộng rãi là phương pháp kết hợp cả hai phương thức tuần hoàn.

Phản cacbamat chưa phản hủy tách ra 2 dòng: Dòng thứ nhất chiếm 75% tổng lượng qua dẫn nở, phản hủy tách ra NH_3 và CO_2 hợp nhất với nguyên liệu amoniac, nước ngưng

hình thành dung dịch nước amoni cacbonat, đưa về tháp tổng hợp. Dòng gồm 25% còn lại qua phân hủy tách ra NH_3 và CO_2 ; tiếp tục qua hấp thụ NH_3 , tách khỏi CO_2 ; qua tái sinh NH_3 và sau đó qua máy nén đưa trở lại tháp tổng hợp còn CO_2 xả ra không khí.

Ưu điểm của phương pháp này là hiệu suất chuyển hoá CO cao (70%), giảm thiết bị nên phí tổn duy tu thấp; tiêu hao năng lượng cho máy nén thấp vì phần lớn dung dịch cacbonat dưới dạng lỏng đưa về tháp tổng hợp. Có thể làm việc ở nhiệt độ thấp (khoảng 160 - 200°C, áp suất 160 - 180 at) giảm mức độ ăn mòn thậm chí có thể không cần thiết dùng vật liệu thép không gỉ để làm tháp.

Thực ra trong nhiều năm lại đây xuất hiện khá nhiều phương án tuân hoàn dạng dung dịch, song có một điều chung là: điều kiện phản ứng đều tương tự, ví dụ nhiệt độ cỡ 185°C, áp suất cỡ 200 at, tỷ lệ phân tử $\text{NH}_3 / \text{CO}_2$ khoảng 4 : 1. Do vậy hiệu suất chuyển hoá cũng tương tự, khoảng 65 - 67% đối với CO_2 cho tới urê; tổng hiệu suất chuyển hoá của amoniac đến urê khoảng 99% hoặc hơn một chút. Quá trình giảm áp từ sản phẩm ra tháp đến dung dịch thường là hai hoặc ba bước. Sau đó khí tách ra hoặc qua ngưng tụ hoặc được hấp thụ bằng dung dịch loãng hơn dần từ bước giảm áp sau tới; và cuối cùng dung dịch này quay trở lại tháp tổng hợp. Lượng amoniac dư (do sử dụng quá lượng so với hệ số tỷ lượng), qua hấp thụ, tách, ngưng tụ và đưa về tháp.

Song thường khác nhau ở hệ xử lý cacbamat và tuân hoàn trả lại hệ thống. Khác nhau ở mức áp suất sử dụng, ở nhiệt độ quá trình phân hủy, ở sự sắp xếp thứ tự thiết bị và dây chuyền.

Những cái tiến, những khác biệt này đều nhằm những mục đích sau:

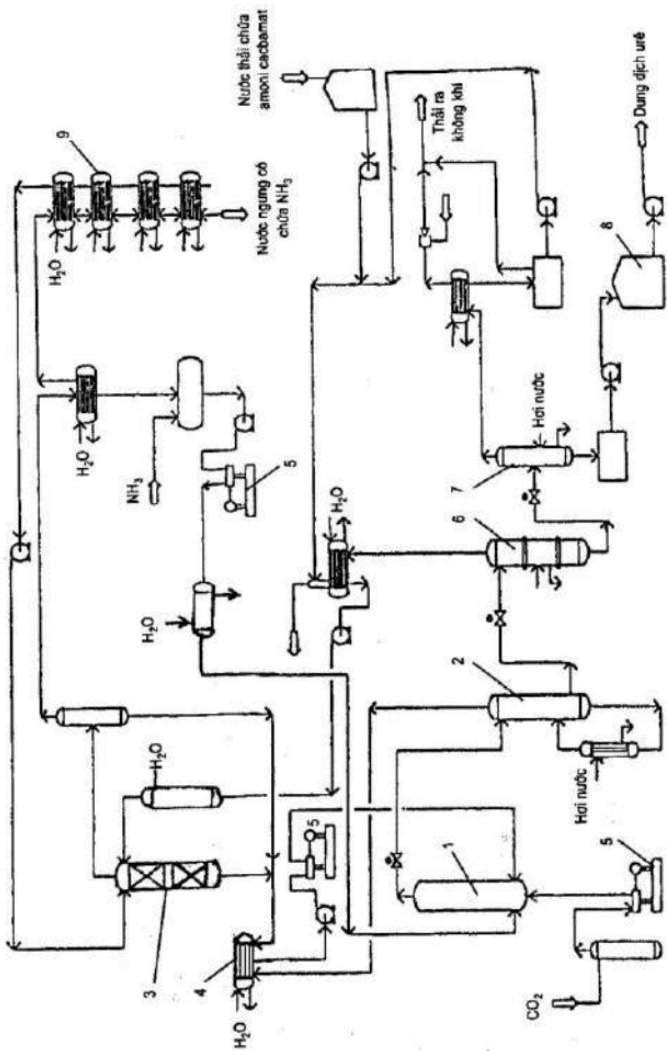
1. Thu hồi được nhiều nhiệt nhất, vì quá trình tổng hợp là quá trình tự cung nhiệt.
2. Giảm tối thiểu lượng dung dịch quay vòng nhằm giảm tiêu hao năng lượng hệ máy nén, bơm; và giảm tối thiểu lượng nước quay vòng.
3. Giảm tối đa tổn thất amoniac. Điều này không những có giá trị kinh tế mà còn là yếu tố quan trọng bảo vệ môi trường.

Dưới đây giới thiệu một dây chuyền phân hủy ba bước trong tuân hoàn toàn bộ của hãng TVA (Tennessee Valley Authority - Công nghệ của Mitsui Toatsu) (hình 2.51).

Trong dây chuyền này sản phẩm thoát khỏi tháp tổng hợp qua tháp phân hủy áp suất cao (2); sản phẩm khí qua hệ thống hấp thụ ở áp suất cao (3), qua làm lạnh (4), bơm cao áp (5) đưa về tháp. Sản phẩm lỏng qua giảm áp vào tháp phân hủy ở áp suất thấp (6), cô đặc (7) được sản phẩm dung dịch urê hơi nước bay hơi, ngưng tụ tạo áp suất âm.

Khi ra khỏi phân hủy áp suất thấp, qua làm lạnh, ngưng tụ trở thành dung dịch hấp thụ cho tháp hấp thụ cao áp (3).

Phản nước ngưng cồn amoniac, qua hệ thống nhà, ngưng tụ NH_3 cũng đưa về làm dung dịch hấp thụ tươi vào tháp hấp thụ số (3).



Hình 2.51. Dây chuyền tuần hoàn toàn bộ TVA:

1- tháp tổng hợp urê; 2- tháp hấp áp suất cao; 3- tháp hấp thụ áp suất cao; 4- lâm lạnh sản phẩm thấp hấp thụ; 5- cát bơm cao áp; 6- máy nén; 7- cát đặc; 8- cát đậm; 9- thùng chứa dung dịch urê; Nước thải chứa amon cacbonat: Nước精英 có chứa NH_3 .

Dung dịch urê được đưa qua cỗ đặc, thường là cỗ đặc chân không đến nồng độ 99,8% được đưa đi tạo hạt. Thường cỗ gắng giảm thấp nhất thời gian vận chuyển nhằm tránh tạo thành biure.

Quá trình tạo hạt diễn ra trong tháp tạo hạt; urê nóng lòng được phun thành giọt đi từ đỉnh tháp xuống, không khí lạnh được thổi từ đáy lên. Ra khỏi đáy tháp, urê qua băng tải; làm lạnh xuống nhiệt độ thường và đóng bao.

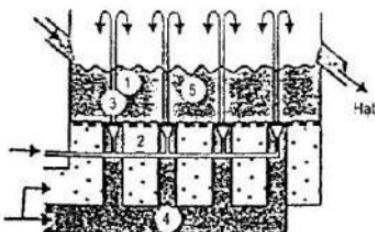
Một số hãng, trong những năm gần đây dùng thiết bị tạo hạt kiểu lớp sôi.

Hình 2.52 giới thiệu một thiết bị tạo hạt của hãng TEC (Toyo Engineering Corporation) dùng cho cơ sở có quy mô 1200 tấn/ngày.

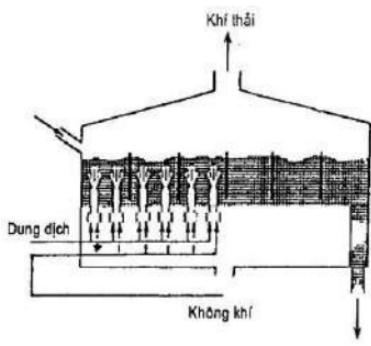
Hình 2.53 giới thiệu một thiết bị tạo hạt của hãng Hydro Agri.

Thường qua quá trình tạo hạt, hoặc qua tháp tạo hạt, hoặc qua thiết bị lớp sôi, khí thải thường mang theo bụi vừa gây tổn thất, vừa gây ô nhiễm môi trường vì vậy đưa khí thải qua tháp rửa, ở đáy phun nước ngưng, thu hồi bụi đưa trở lại phân xưởng tổng hợp.

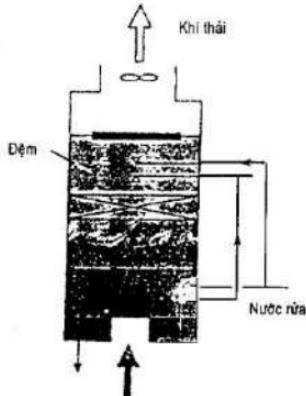
Hình 2.54 giới thiệu nguyên lý và sơ đồ làm việc của tháp rửa và hình 2.55 giới thiệu sơ đồ dây chuyền thu hồi bụi của hãng TEC.



Hình 2.52. Thiết bị tạo hạt TEC:
1- lớp sôi; 2- vòi đặc lỗ phân phối khí; 3- vòi phun; 4- buồng phân phối khí; 5- lớp sôi.

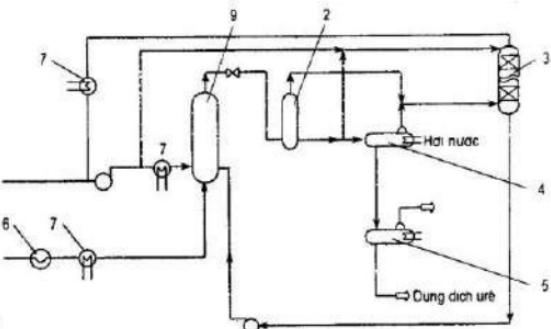


Hình 2.53. Thiết bị tạo hạt
lớp sôi Hydro Agri.



Hình 2.54. Tháp rửa bụi
của Hãng TEC.

- 1- tháp tổng hợp urê;
 - 2- tháp phân ly cao áp;
 - 3- tháp hấp thụ cao áp;
 - 4, 5- thiết bị đun nóng;
 - 6- máy nén cao áp;
 - 7- thiết bị gia nhiệt.



Hình 2.55. Sơ đồ dây chuyền thu hồi bụi của Häng TEC.

5. Thiết bị chủ yếu

Trong dây chuyền, thiết bị chủ yếu là tháp tổng hợp ure.

Hình 2.56 giới thiệu cấu tạo một thiết bị dùng cho hệ thống 250 tấn/ngày.

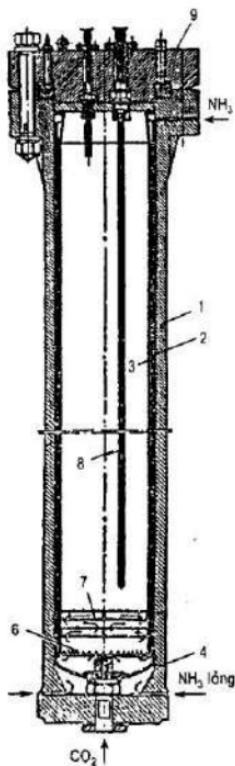
Thiết bị này có đường kính cỡ 1,2 m, cao 24 m. Tháp bao gồm một lớp vỏ chịu áp suất cao (1), nắp (9) và đáy (5). Trong tháp có 2 ống đặt giáp vỏ cao áp, ống trong (3) và ống ngoài (2). Ở đáy tháp có 2 nhóm lá chắn đặt nằm ngang, mỗi nhóm bao gồm một đĩa (6) và đĩa hình vành khắn (7) hàn trên thành vỏ tháp (3).

Từ đáy tháp dẫn NH₃ lồng qua khe 2 ống này, đi ngược lên giữa ống (2) và thành thiết bị (1), trào qua khe giữa hai ống trong và ngoài (2), qua đáy ống hình răng cưa trào vào vùng phản ứng qua tấm lá chắn (6) và (7).

Như vậy tránh tiếp xúc trực tiếp sản phẩm phản ứng, hệ chất tham gia phản ứng với vỏ tháp, đỡ ăn mòn, tránh nhiệt độ cao ảnh hưởng tới vỏ cao áp; cũng có một số nơi, để điều chỉnh nhiệt độ, còn đưa thêm một dòng cao áp vào khe tiếp giáp vỏ tháp ở đỉnh tháp tổng hợp.

Hình 2.56.

- 1- vỏ tháp;
 - 2- ống ngoài;
 - 3- ống trong;
 - 4- đáy thùng lọc;
 - 5- đĩa;
 - 6- đĩa vành khăn;
 - 7- nhiệt kế;
 - 8- nắp tháp.



Khí CO₂ được đưa vào từ đáy tháp, vào vùng phản ứng hỗn hợp với amoniac. Ở miếng đặt lá chắn cacbamat đi qua vành lá chắn (6) vào đĩa vành khắn (7). Như vậy từng bước thực hiện trao đổi nhiệt, phản ứng; đảm bảo thời gian để phản ứng hoàn toàn.

Sản phẩm phản ứng: urê dạng nóng lỏng liên tục được tháo ra khỏi nắp tháp.

Từ trước tới nay, những vùng có tiếp xúc với chất tham gia phản ứng, dùng hợp kim Cr 16 - 18%, Ni 13 - 15%, Mn 3 - 3,5%. Công ty Shampoggetti sử dụng kim loại Direomin/26-22-2 Ni-Cr-Mo hoàn toàn không bị ăn mòn. Hàng Toyo sử dụng hợp kim Duplex (fearit austenit).

Cần lưu ý có thể xem một trong những khó khăn lớn trong chế tạo urê là tác dụng ăn mòn của cacbamat cũng như urê, đặc biệt tác dụng ăn mòn càng tăng khi nhiệt độ càng cao (190°C).

Việc tồn tại một lượng dư CO₂ cũng gây tác hại ăn mòn. Có thể giảm gánh nặng ăn mòn này nhờ dùng dư NH₃.

Các vật liệu có khả năng chống ăn mòn tốt là bạc, chì, kim loại monel, hợp kim nicken crom và molypden, titan, zirconia...

Còn những tháp chung, tháp hấp thụ, hoặc những thiết bị mang trên tháp phản huy cao áp, thấp áp... về mặt cấu tạo đều là những thiết bị dựa trên nguyên tắc cấu tạo thiết bị của các nguyên công diều hành cải tiến cho phù hợp diều kiện của dây chuyền công nghệ và hoàn cảnh thực tiễn mỗi nước.

Dưới đây giới thiệu tóm tắt diều kiện công nghệ, định mức tiêu hao của một số nước phương Tây và thực tế của Công ty Đạm Hà Bắc hiện nay.

Điều kiện công nghệ của một số hãng

	Liên Xô cũ	Công ty đạm Hà Bắc	Shampoggetti	Stamicarbon	TECACES
Áp suất tổng hợp (atm)		200	156	140	175
Nhiệt độ (°C)		185 - 200	188	183	190
Tỷ lệ NH ₃ /CO ₂ (phân tử)			3,3 - 3,6	2,95	4
% CO ₂ chuyển hóa trong tháp		68	64	60	68
% NH ₃ chuyển hóa trong tháp		36	41	36	34
NH ₃ (tấn/tấn)	0,58	0,652	0,566	0,568	0,568
CO ₂	0,74	0,74	0,735	0,733	0,735
Hơi nước (tấn/tấn)	0		0,950	0,920	0,8
Nước làm lạnh (tấn/tấn)	0		75	70	80
Điện năng (kWh/tấn)	33	37	21 - 23	15	15
Sản phẩm urê					
Nitơ (% khối lượng)		≤ 46,0	46,2	46,2	46,4
Hàm ẩm (% khối lượng)		≤ 0,5		0,05	
Biurê (% khối lượng)		1,5		0,8	

Thực ra những số liệu trên chỉ trích từ một số dây chuyên để tham khảo. Thực tế cũng biến động rất nhiều theo công nghệ sản xuất, nhất là phương pháp sản xuất.

Định mức tiêu hao cho 1 tấn urê

	Liên Xô cũ	Các hãng ***		
		Hydro Agri	Yoyo Eng	Stamicarbon
Điện năng kWh/t	33 (cho tuốc bin hơi)	37	23	38
Hơi nước, kg/t	0	35		11
Nước mềm, m ³ /t		0,2		21
Nước làm lạnh				0,15
Tỷ lệ bụi hồi lưu, (kg/t)		40 *		69 **
Sản phẩm nitơ (% khối lượng)		46,2	46,2	46,4
Hàm ẩm (% khối lượng)		0,2	0,23	0,05
Buriet (% khối lượng)		0,7 - 0,8	0,71	0,80
Trọng lượng riêng (kg/m ³)		780	780	780
Cường độ chịu nén (hạt 2 - 5 mm)		3 kg	3 kg	3 kg

* Nồng độ dung dịch hồi lưu 45%

** Dung dịch hồi lưu 73%

*** Chưa kể tạo hạt

Tiêu chuẩn sản phẩm

Urê sử dụng trong nông nghiệp thường gặp ở dạng hạt cầu, đường kính từ 1,0 đến 2,5 mm và quy định hàm ẩm dưới 0,5%; hàm lượng biure dưới 1%; lượng NH₃ ở trạng thái tự do dưới 0,02%, sắt dưới 0,0003%; phần tro dưới 0,005%; giá trị pH của dung dịch nước 10% urê có độ pH trong miền 7,0 ~ 9,5.

Loại urê sử dụng trong công nghiệp ở dạng tinh thể, Liên Xô trước đây quy định hàm lượng nitơ trên 46,3% (hoặc 99,3% tính theo urê); 0,005% oxit sắt, dưới 0,05% chất cặn không tan trong nước; lượng NH₃ ở trạng thái tự do dưới 0,015%; phần tro dưới 0,02%; dưới 0,8% biure và hàm ẩm dưới 1%.

Điều với urê dùng trong công nghiệp chất dẻo, quy định hàm lượng sunfat dưới 0,1% (tính theo SO₄²⁻).

§4. PHÂN AMONI - PHOTPHAT

Đây là một loại phân được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay, đặc biệt là DAP vì hàm lượng nguyên tố dinh dưỡng cao, rất được ưa chuộng trong sản xuất phân trộn NPK.

Thường gặp trên thương trường các loại phân với hàm lượng dinh dưỡng như sau:

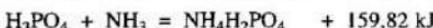
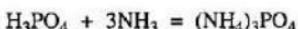
Loại phân	N %	P ₂ O ₅ %
MAP	12,17	61,71
DAP	21,19	53,76
hoặc DAP dạng	18 - 46 - 0	
MAP	11 - 55 - 0 ;	10 - 50 - 0
Hỗn hợp MAP-DAP	13 - 52 - 0 ;	16 - 48 - 0

Sản phẩm chế tạo từ axit sản xuất theo phương pháp ướt, thường có tính chất vật lý tốt, dễ bảo quản, không hút ẩm; nhất là sản phẩm ở dạng hạt (qua tạo hạt), hoặc trước khi amoni hoá axit photphoric, đưa một lượng nhỏ apatit - sắt, nhôm hình thành một lượng nhỏ sắt, nhôm photphat giúp tránh kết khối, hạt vững chắc hơn.

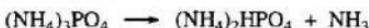
1. Vết mực nguyên lý của quá trình sản xuất

Thực ra đây là sản phẩm của phản ứng trung hoà giữa NH₃ và H₃PO₄.

Tùy mức độ amoni hoá, thay thế H của axit, có thể xảy ra các phản ứng:



Người ta không chế tạo triamoni photphat làm phân bón, vì đây là một muối không ổn định, ở nhiệt độ thường phân hủy gây tổn thất amoniac:



DAP ở trạng thái nguyên chất có 21,19% nitơ và 53,76% P₂O₅ màu trắng, hoà tan trong nước, tuy ổn định hơn TAP song ở nhiệt độ cao trên 70°C cũng phân hủy. Dung dịch 0,1 M có độ pH bằng 7,8:



MAP với 12,17% nitơ và 61,7% P₂O₅ màu trắng, hoà tan trong nước, dung dịch nước 0,1 M MAP có độ pH bằng 4,38 khá bền, nâng nhiệt độ lên 130°C muối bị phân hủy hình thành axit orthophotphoric và metaphotphoric, tách ra NH₃, không khí càng ẩm càng dễ phân hủy. Do vậy phân bón chủ yếu dùng hai dạng MAP và DAP.

Trong thực tế, nếu chế tạo từ axit chiết theo phương pháp ướt ngoài (NH₄)₂HPO₄, NH₄H₂PO₄ còn lẩn các tạp chất như photphat sắt, nhôm amoni sunfat, các hợp chất của fluo, axit fluosilicic, các muối magie...

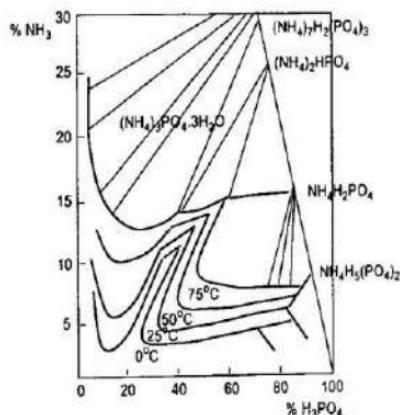
Thường gặp có tới 2,5 - 3,5% R_2O_3 ; 4 - 5% SO_3 ; 1 ~ 1,5% F...

Nếu chế tạo từ axit theo phương pháp nhiệt, thuần độ cao hơn nhiều.

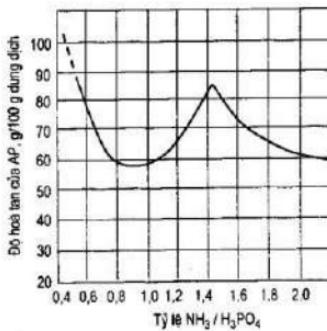
Hình 4.1a giới thiệu độ hoà tan các muối trong hệ $NH_3 - H_3PO_4 - H_2O$ trong miền nhiệt độ từ 0°C đến 75°C.

Hình 4.1b cũng độ hoà tan chuyển sang dạng hàm tỷ lệ $NH_3 : H_3PO_4$ ở 75°C.

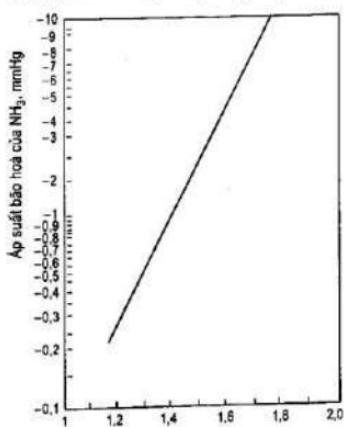
Hình 4.2 cho biết áp suất bão hòa của NH_3 trên dung dịch với tỷ lệ $NH_3 : H_3PO_4$ khác nhau và hình 4.3, áp suất đó thay đổi theo nhiệt độ.



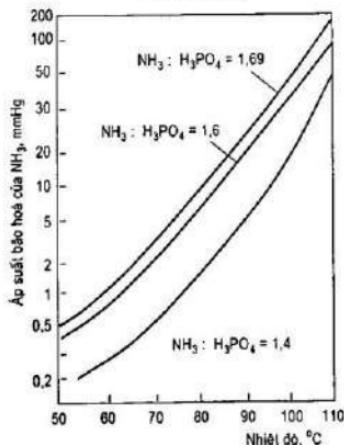
Hình 2.57a. Hệ $NH_3 - H_3PO_4 - H_2O$.



Hình 2.57b



Hình 2.58. Tỷ lệ $NH_3 : H_3PO_4$ ở 75°C.



Hình 2.59

Bảng 1 cho cự thể độ hòa tan của MAP và DAP trong nước.

Bảng 1

Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Độ hòa tan của MAP (gam/100 gam H_2O)	Độ hòa tan của DAP (gam/100 gam H_2O)
0	22,7	0,0
10	29,5	62,8
20	37,4	69,0
25	40,3	71,0
30	46,4	75,2
40	56,7	81,8
50	68,0	89,2
60	82,5	97,3
70	-	106,0
75	108,8	108,7
80	118,3	Bắt đầu phản ứng
100	173,2	-
110	173,2	-
110,5	215,0	-

Như vậy có thể thấy, áp suất bão hòa của NH_3 tăng rất nhanh theo tỷ lệ $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, từ 1,43 lên 1,78 áp suất tăng gấp 10 lần, và rõ ràng MAP ổn định hơn DAP. Những thông tin này chỉ đạo cho quá trình trung hòa trong công nghệ chế tạo.

2. Những phương pháp sản xuất

Đại thể phương pháp sản xuất đều tương tự. Ở đây giới thiệu một số cơ sở sản xuất lớn.

2.1. Quá trình TVA (Tennessee Valley Authority)

Dây chuyền công nghệ, về nguyên tắc qua các bước chính sau dây nhằm chế tạo DAP:

Axit photphoric, sản phẩm của phương pháp ướt với P_2O_5 khoảng 40%. P_2O_5 qua trung hòa bước thứ nhất đến tỷ lệ $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,4$ mol/mol, ở tỷ lệ này độ hòa tan lớn nhất (xem hình 2.57b); nhiệt độ tăng lên đến nhiệt độ sôi 115°C nhờ phản ứng. Một phản ứng hơi nước bay hơi. Sản phẩm lăn rắn lỏng dạng bùn ngâm 16 - 20% nước, được bơm lên tháp tạo hạt.

Ở đây bổ sung thêm NH_3 , trung hòa bước 2 đến tỷ lệ $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ khoảng 2. Nhiệt phản ứng làm bay hơi nước, đồng thời độ hòa tan của DAP giảm xuống (xem hình 2.57b).

Qua tháp tạo hạt, sản phẩm dạng hạt khô, qua sàng làm lạnh. Một phần lớn với tỷ lệ 5/1 trở lại dây chuyền.

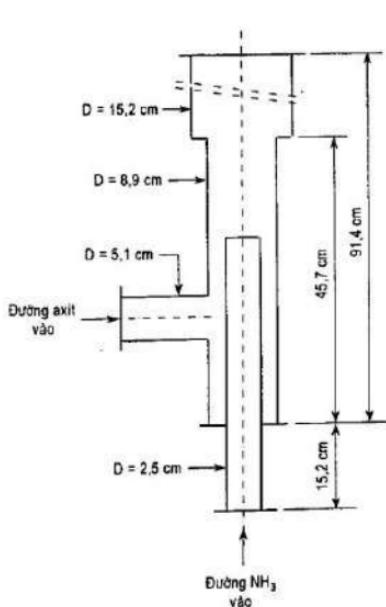
Phản NH_3 thoát ra ở tháp tạo hạt, sàng, sấy, trung hòa 1, qua tháp rửa, dùng axit

photphoric loãng (30%) hấp thụ thu hồi. Cũng cùng dây chuyền tương tự chế tạo MAP với sự thay đổi ít nhiều điều kiện kỹ thuật: quá trình trung hoà bước 1 đến tỷ lệ $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,6$ (cũng là điểm có độ hoà tan khá cao) sau đó phân còn lại theo hệ số tỷ lượng trung hoà ở tháp tạo hạt.

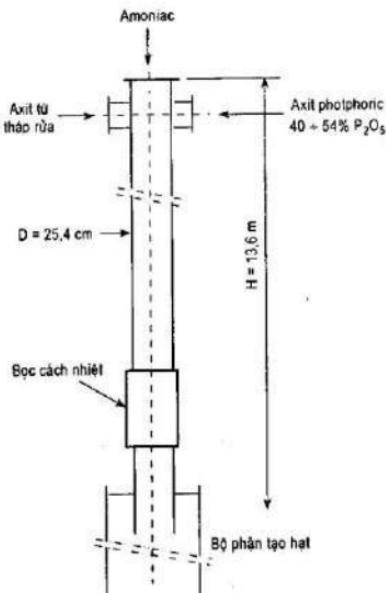
Hoặc trung hoà bước 1 tới 1,4 sau đó bổ sung axit nhằm hạ tỷ lệ xuống 1.

Ở cả hai dây chuyền này, do không dư NH_3 nên không đặt ván để thu hồi, ngoài rửa để thu hồi sản phẩm dạng bụi.

Thiết bị trung hoà 1, dùng loại "Chữ T" (hình 2.60) hoặc loại "kiểu ống" (hình 2.61). Làm việc ở áp suất 0,2 - 0,7 MPa.



Hình 2.60. Thiết bị trung hoà kiểu "chữ T" (sơ đồ nguyên tắc).



Hình 2.61. Thiết bị trung hoà "kiểu ống" của TVA (sơ đồ nguyên tắc).

DAP sản phẩm trung hoà, đưa thẳng vào tháp tạo hạt, nhiệt làm bay hơi nước, hơi nước phát sinh ở tháp tạo hạt và tách theo dòng không khí quạt vào tháp tạo hạt.

Phương án này có thể dùng axit nồng độ cao, do đó hạ thấp lượng sản phẩm tuân hoàn, thậm chí xuống tới tỷ lệ 3 : 1.

2.2. Quá trình Jacobo Dorro, chế tạo DAP

Về cơ bản tương tự như quá trình TVA, song có một số thay đổi:

- Quá trình amoni hoá tiến hành trong một chuỗi thùng phản ứng, với tỷ lệ NH₃ : H₃PO₄ lần lượt bằng 0,6; 1,4; 1,85.
- Tỷ lệ tuần hoàn 8 : 1.
- Amoniac thoát ra khỏi thùng trung hoà đều qua tháp rửa.
- Có thể điều chỉnh tỷ lệ MAP, DAP bằng lượng NH₃ bổ sung.
- Quá trình tạo hạt có thể bổ sung muối của kali, AN, AS, hoặc urê tạo phân phức hợp, thậm chí bổ sung H₂SO₄ (50 kg/tấn) để chế tạo loại phân 18-46-0.

Ngoài ra một loạt dây chuyền khác, như quá trình Uhde Genbh với quy mô 1000 tấn/ngày, dùng 2 thùng trung hoà hình ống, mỗi ống đảm nhiệm từ 20 - 60% tổng phụ tải, tỷ lệ tuần hoàn 3 - 4, tạo hạt ở 100°C có quạt gió; điểm đặc biệt là điều khiển theo kỹ thuật số.

Dưới đây là một số định mức tiêu hao của dây chuyền này.

Định mức tiêu hao cho 1 tấn sản phẩm

Hạng mục	Đơn vị	DAP (1000 t/24h)	MAP (1200 t/24h)
		18-46-0	17-17-17
Axit photphoric 42% P ₂ O ₅	kg/t	1,035	38,3
Axit sunfuric (100% H ₂ SO ₄)	kg/t	50	36
Amoniac lỏng	kg/t	222	61
Amoni nitrat	kg/t	0	362
Muối kali (60% K ₂ O)	kg/t	0	286

Cũng có những dây chuyền chỉ trung hoà 1 lần như "Quá trình ERT - Espindesa" chế tạo MAP hoặc DAP.

Ngoài ra trên thế giới còn sản xuất nhiều loại phân khác như amoni poliphosphat dùng axit 54% P₂O₅ và hơi NH₃ thực hiện phản ứng trung hoà, nâng nhiệt độ thùng trung hoà kiểu ống lên 210 - 231°C; hệ nóng chảy ngâm 15 - 25% P₂O₅ ở dạng poliphosphat.

Cũng có thể gia nhiệt axit, NH₃ trước khi vào trung hoà, hoặc dùng axit nóng độ cao hơn; hoặc bổ sung thêm urê tạo các loại phân 28-28-0, 36-17-0...

Sản phẩm không cần qua sấy, hàm ẩm thấp. Có những dây chuyền bổ sung AS tạo phân amoni photphat sunfat, loại phân này không hút ẩm. Nhật Bản và một số nước, thay vì bổ sung AS họ bổ sung NH₄Cl rẻ hơn.

Cũng có những dây chuyền amoni hóa hỗn hợp H₃PO₄ và HNO₃, chế tạo amoni photphat nitrat; hoặc chế tạo MAP, DAP. Khâu tạo hạt bổ sung urê, tạo phân amoni urê photphat...

§5. PHÂN NITROPHOTPHAT

Nitrophotphat là một loại phân phức hợp, kết quả của phản ứng giữa photphat và axit nitric, hoặc hỗn hợp axit.

Tùy phương pháp chế tạo, tỷ lệ N : P₂O₅ biến động trong miền từ 0,5 - 2. Phổ biến nhất trên thương trường là các loại:

NP: 20-20-0 đến 25-25-0; 28-14-0; 20-30-0

hoặc ở dạng NPK: 15-15-15 đến 17-17-17; 20-10-10; 10-20-20; 15-20-15; 12-24-12

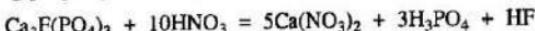
Như vậy một nhược điểm của loại phân này là tỷ lệ N/P tương đối nhỏ, trong đó photpho nằm ở dạng ít hòa tan trong nước. Chính vì vậy trong một thời gian dài kể từ khi đưa vào sản xuất (1938) đến khi có những phương án khắc phục nhược điểm trên mới được phát triển mạnh.

Năm 1988 thế giới sử dụng cỡ 4 triệu tấn, tới 1990 đạt 4,33 triệu tấn chiếm 10,5% lượng tiêu thụ P₂O₅ của thế giới.

Cũng chính do nhược điểm của nitrophotphat ấy nên nhiều phương pháp sản xuất ra đòi hỏi khắc phục điều đó. Có những phương pháp thường gặp sau:

* Phương pháp phân hủy quặng apatit bằng axit nitric

Phương pháp này dựa vào phản ứng cơ bản:



Sau đó amoni hoá. Nếu như chỉ tách tạp chất không tan, phản ứng như sau:



hoặc $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CaHPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

Chính dicanxi photphat này, do ít hòa tan trong nước, hòa tan trong dung dịch axit nitric cho nên hạn chế độ hòa tan P₂O₅ trong phân bón, thường chỉ đạt 50%.

Trước hết nghiền quặng đến cỡ 1 mm.

Để giảm tiêu hao axit nitric, công nghiệp thường dùng loại quặng chất lượng cao, tỷ lệ CaO : P₂O₅ thấp; ít cacbonat; tạp chất kim loại Fe³⁺, Al³⁺ thấp. Hoặc để theo hướng tách Ca(NO₃)₂ trước khi trung hoà, hoặc di theo hướng phân hủy bằng hỗn hợp axit - khi đó không cần tách nitrat canxi.

1. *Theo phương án tách Ca(NO₃)₂ bằng phương pháp làm lạnh, kết tinh* (còn gọi là phương pháp Odda) thực hiện phản ứng phân hủy trong một chuỗi thiết bị trộn, liên tục ghép nối tiếp ở nhiệt độ 40 - 50°C, nồng độ axit nitric trong khoảng 50 - 53%. Tách bỏ phần không tan trong axit - chủ yếu là hợp chất silic, đưa dung dịch qua làm lạnh bằng nước, sau đó bằng phương pháp lạnh đông nhằm kết tinh Ca(NO₃)₂. Tùy yêu cầu khống chế tỷ lệ P₂O₅ không tan trong nước để chọn nhiệt độ cuối cùng này. Ví dụ muốn khống chế 50% P₂O₅ ở

dạng tan trong nước cần hạ nhiệt độ xuống +10°C; khi đó 70% CaO trong khoáng gốc tách ra dưới dạng tinh thể nitrat, qua máy ly tâm thu hồi tinh thể; rửa tinh thể này bằng dung dịch axit nitric ở nhiệt độ 10°C.

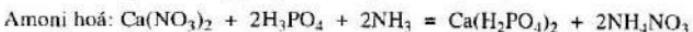
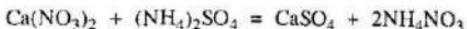
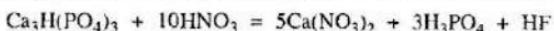
Dung dịch sản phẩm qua trung hòa bằng NH₃ lên giá trị pH = 6,3, nhiệt độ 100 - 120°C, cò đặc lên nồng độ 86%, áp suất chân không (600 mmHg), tiến hành kết tinh, sấy khô. Trong quá trình kết tinh từ nồng độ 86%, có thể bổ sung KCl để tạo phân NPK, và bổ sung phần tinh thể hối lưu.

Sản phẩm này có chừng 15,3% CaHPO₄, 13% NH₄H₂PO₄; 16,5% NH₄NO₃, 16,3% NH₄Cl, 30,8% KNO₃ và 2,5% KCl.

Phân nitrat canxi tách ra thường có chừng 80% Ca(NO₃)₂, 5% NH₄NO₃; 0,42% NH₄H₂PO₄.

2. Một phương án khác tách canxi dưới dạng sunfat bằng cách bổ sung một số dạng muối sunfat hòa tan trong nước vào dung dịch thu được sau phân hủy quặng bằng axit nitric - thường gọi là "nước cái", như: (NH₄)₂SO₄, K₂SO₄, cả H₂SO₄ (thường gọi là công nghệ nitro - sunfat).

Ví dụ trường hợp bổ sung (NH₄)₂SO₄, quá trình diễn ra theo các phản ứng:



hoặc thay đổi tỷ lệ mol NH₃, diễn biến theo phản ứng với K₂SO₄:



Quá trình phản ứng, cũng như trên, trải qua các bước:

Phân hủy quặng apatit bằng axit nitric 50% ở nhiệt độ 45 - 50°C. Khi đạt hiệu suất phân hủy 98%, tách tạp chất rắn; qua một loạt thùng phản ứng. Thứ nhất, dung dịch (NH₄)₂SO₄ 40% đưa vào phản ứng, sau đó dùng khí NH₃ trung hoà, nhiệt độ tăng đến 80 - 90°C; khí thải qua tháp rửa làm sạch hợp chất fluo; dung dịch lăn kết tinh qua trộn với kali, hoặc một phần sản phẩm hối lưu; qua tạo hạt, khi đó hàm lượng chừng 6%, cuối cùng sấy ở 250°C.

Thông thường loại sản phẩm phân bón này có chừng 35% chất dinh dưỡng với 14,5% nitơ, 10,25 P₂O₅, 10,25% K₂O. Trong đó 50% tổng P₂O₅ ở dạng tan trong nước, và cũng chừng ấy lượng tan trong axit nitric.

Về thành phần hóa học các hợp chất, khoảng 9,8% CaHPO₄, 22,9% NH₄NO₃, 22,9% CaSO₄, 19,9% KNO₃, 8,32% NH₄H₂PO₄, 12% NH₄Cl và 1% nước, ngoài ra còn tạp chất.

Sản phẩm thạch cao có thể dùng để chuyển thành (NH₄)₂SO₄ nhờ phản ứng với khí NH₃ và CO₂ theo phương pháp "Tuân hoàn sunfat".



3. Phương pháp dùng hỗn hợp axit

Theo phương án này, trước hết phân hủy apatit bằng axit nitric trong thùng phản ứng loại đảo trộn, liên tục thứ nhất; qua thùng phản ứng thứ 2 bổ sung axit sunfuric và cuối cùng ở thùng phản ứng thứ ba bổ sung hoặc KCl, hoặc K₂SO₄, sản phẩm qua tạo hạt và xử lý như các dây chuyền khác.

Thực chất của quá trình này cũng tương tự như công nghệ nitro sunfat.

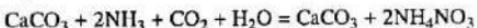
Ở đây thực hiện phản ứng chuyển Ca(NO₃)₂ thành thạch cao:



Có thể tách thạch cao này khỏi phân bón, trong trường hợp không cần đưa CaSO₄ vào đất nhâm bổ sung nguyên tố sunfua và Ca cho loại thổ nhưỡng thiếu các nguyên tố này.

4. Phương pháp nitro cacbonic

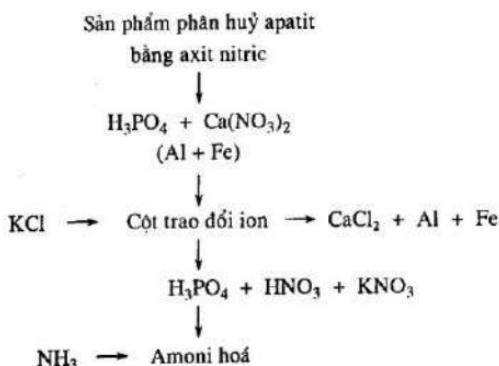
Chỉ khác các trường hợp trên ở khâu kết tủa Ca ở dạng CaCO₃ bằng sử dụng khí CO₂, cacbonat hoá dung dịch



Trong dây chuyền này dẫn NH₃ và CO₂ vào một hệ thiết bị trộn, ghép nối tiếp, có làm lạnh - thực hiện phản ứng ở 60°C.

5. Một vài cơ sở sản xuất, tách Ca bằng phương pháp trao đổi ion

Dung dịch đi qua cột trao đổi ion, cột hấp phụ Ca và nhả kaliun theo sơ đồ:



Ở đây Al và Fe cũng thường được tách khỏi dung dịch cùng CaCl₂. Sau trao đổi ion, thành phần chính của dung dịch gồm axit photphoric, KNO₃ và một lượng nhỏ axit nitric dư. Cũng có thể còn lắn một lượng nhỏ Ca(NO₃)₂, đưa đi amoni hoá.

Quá trình amoni hoá, tỷ lệ NH₃/P₂O₅ = 4 - 5. Riêng phần P₂O₅ tan trong axit citric, trải qua cực đại ở tỷ lệ khoảng 2 - 2,5.

§6. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO KALI NITRAT

Kali nitrat thường gặp dưới dạng tinh thể trắng, nhiệt độ nóng chảy 337 - 339°C

1. Vô tính chất của KNO_3

Kali nitrat dễ phân hủy; ở nhiệt độ 33,8°C tách oxy thành nitrit, cao hơn chỉ còn K_2O .

Dễ tan trong nước, đặc biệt độ hòa tan thay đổi khá nhanh theo nhiệt độ. Ví dụ ở 0°C, dung dịch bão hòa ngâm 13,25 g KNO_3 /100 g nước; đến 114°C, nồng độ này lên tới 312,0 g KNO_3 /100 g nước.

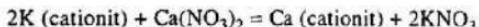
Người ta sử dụng đặc điểm này để tách KNO_3 khỏi các muối công nghiệp khác trong hệ KNO_3 - HNO_3 hình thành các tinh thể $\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$.

2. Trong nông nghiệp, sử dụng KNO_3 chủ yếu cho các cây trong vườn trồng như nho, thuốc lá, các cây hoa cảnh. Nói chung đều xem kali nitrat là loại phân bón có hiệu quả cao.

3. Trong thiên nhiên ít gặp KNO_3 nên chủ yếu là chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp. Thường gặp có:

- Thực hiện phản ứng trong hệ NaNO_3 - KCl . Phương pháp này được sử dụng rộng rãi nhất trong quy mô công nghiệp hiện nay.

- Phản ứng giữa KCl với axit nitric loãng hoặc oxit nitơ.
- Thực hiện phản ứng trung hoà KOH bằng HNO_3 .
- Thực hiện phản ứng trao đổi ion:



Dưới đây chỉ giới thiệu phương pháp thứ nhất: Thực hiện phản ứng trong hệ NaNO_3 - KCl .

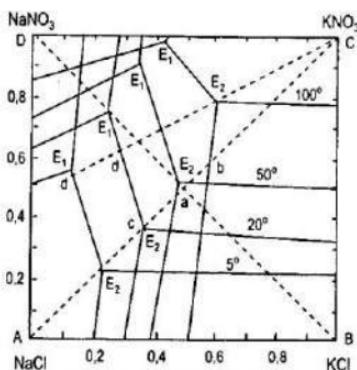
Phản ứng cơ bản như sau:



Hình 2.62 giới thiệu đồ thị pha hệ bốn 成份 tử - nước.

Như vậy ở nhiệt độ thấp, miền kết tinh KNO_3 lớn nhất. Giả sử trong dung dịch giữ tỷ lệ mol $\text{NaNO}_3 : \text{KCl} = 1 : 1$, ở 100°C, điểm dung dịch ở a (miền kết tinh NaCl). Cờ đặc ở 100°C đến bão hòa, trước hết kết tinh NaCl , đến b bão hòa KCl .

Nếu như trong khoảnh khắc trước kết tinh KCl , tách phần NaCl đã kết tinh khỏi dung dịch, làm lạnh xuống 5°C, thấy ngay b nằm trong miền



Hình 2.62. Đồ thị pha hệ NaNO_3 - KNO_3 - NaCl - KCl

kết tinh của KNO_3 , làm lạnh, thành phần dung dịch bão hòa chuyển theo bc, KNO_3 tách dần khỏi dung dịch.

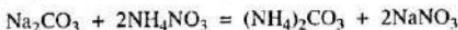
Cũng trên đồ thị pha có thể thấy do cự ly a, b ngắn cho nên lượng NaCl kết tinh rất ít, như vậy khi làm lạnh, sản lượng KNO_3 thấp.

Nếu như nồng độ NaNO_3/KCl lớn hơn 1, nghĩa là dùng quá dư NaNO_3 so với hệ số tỷ lệ, đảm bảo khi kết thúc kết tinh NaCl , điểm dung dịch, rơi vào E_2 - điểm cùng kết tinh của 3 cấu tử $\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{KNO}_3$; làm lạnh, điểm dung dịch sẽ di theo đường E_2 d, khi đó sản lượng KNO_3 sẽ đạt cực đại.

Natri nitrat di từ công nghiệp (không phải khoáng thiên nhiên) thường là sản phẩm của phản ứng hấp thụ oxit nitơ bằng dung dịch kiềm. Cho nên trong dung dịch NaNO_3 thường lẫn NaNO_3 , NaNO_2 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 ...

Ví dụ thực tế với dung dịch NaNO_3 400 - 450 g/l thường lẫn NaNO_2 (0.2 g/l), $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.4 g/l) $\text{NaCl} + 2\text{g/l}$ Na_2SO_4 .

Vì vậy để sản phẩm không lẫn các muối cacbonat, nitrat natri người ta bổ sung một lượng nhỏ NH_4CO_3 nhằm thực hiện các phản ứng:



Các khí - sản phẩm của phản ứng phản hủy này thải ra khí quyển.

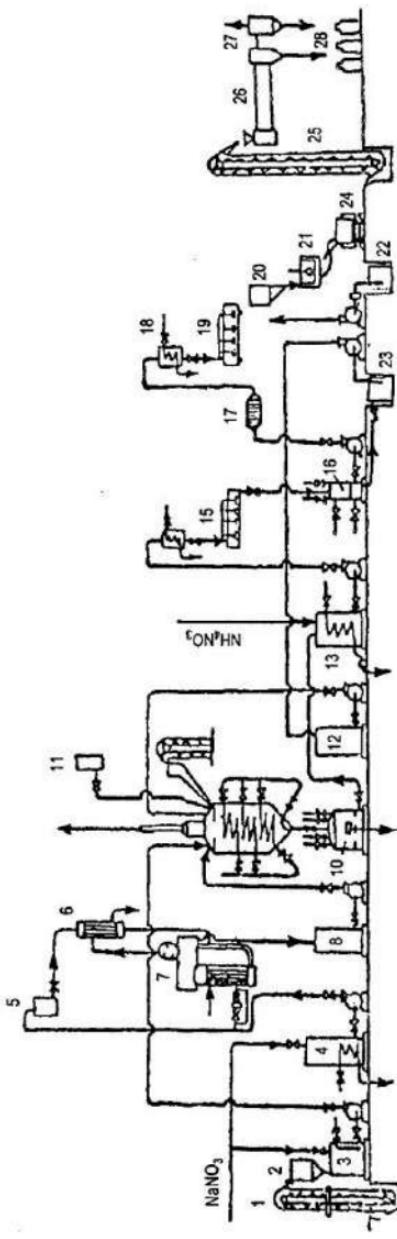
Hình 2.63 dưới đây giới thiệu một dây chuyền diễn hình.

Dưa dung dịch NaNO_3 với hàm lượng 350 g/l (dung dịch dưa từ bộ phận chế tạo NaNO_3 , NaNO_2 sang - qua chuyển hóa nitrit thành nitrat) qua thùng chứa (4) lên thùng cao vị (5), cụm gia nhiệt và cô đặc (6), (7) nâng nồng độ lên 600 - 700 g/lít. Sau đó vào thùng chứa (8), bơm (10) vào thùng phản ứng (9).

KCl sẽ rắn qua gầu nâng đưa vào thùng phản ứng (9). Dùng hệ thống truyền nhiệt nhờ hơi nước đun sôi dung dịch hệ muối, tiến hành phản ứng trao đổi trong khoảng thời gian từ 3 đến 4 giờ. Hơi nước bay hơi, nhiệt độ tăng dần - khi nhiệt độ đạt 119 - 122°C xem như phản ứng kết thúc. Đôi khi đưa thêm dầu khoáng vào thùng phản ứng để giảm lượng bọt sinh thành.

Một lượng NH_4NO_3 nhỏ dạng dung dịch, bổ sung vào thùng chứa (3) (thường bổ sung khoảng 70% lượng cần tính theo phản ứng phản hủy tạp chất nói trên).

Trong thùng phản ứng, tách NaCl dạng tinh thể, ở đây gần như một hệ huyền phù. Sản phẩm đưa qua máy lọc 10, với áp suất 4 - 5 at hơi nước nén NaCl khỏi thiết bị, sau khi lọc NaCl còn ngậm 15 - 30% KNO_3 , dùng nước lạnh rửa bã lọc, hàm lượng KNO_3 hạ xuống 1 - 3%.



Hình 2.63. Sơ đồ dây chuyền chế tạo phân kali nitrat:

1- đầu nồng; 2- bunker; 3, 4- b- thùng chứa; 5- thùng cao vị; 6- thiết bị gia nhiệt; 7- nồi cối đặc; 12- thùng thu hồi nước HNO₃; 14- thùng cao vị; 15- mảng kết tinh; 16- thùng trung gian; 17- lò khung bắn; 18- lõi lạnh; 19- mảng kết tinh; 20- phễu chứa; 21- máy ly tâm; 22- thùng chứa; 24- thùng chứa; 25- bơm tuân hoán; 26- lõi sấy; 27- xyclon; 28- sản phẩm.

Phản nước rửa trả lại thùng phản ứng nhờ thùng (12) và bơm đưa dung dịch KNO_3 lên thùng cao vị (14), qua máng kết tinh (15), ở đây giữ nhiệt độ khoảng $25 - 30^\circ\text{C}$, KNO_3 sẽ kết tinh.

Sau kết tinh lần 1, nước ớt còn chứa 94 - 96% KNO_3 , vào thùng (16) qua lọc khung bắn (17), tiếp tục kết tinh lần 2 (19) phễu (20), máy lọc ly tâm (21), phương tiện vận chuyển (24) gầu nâng (25), máy sấy thùng quay (26), đóng gói (28).

Nước ớt của thiết bị lọc ly tâm về thùng chứa (22) qua bơm, đưa trả về thùng phản ứng.

Thường quy định chất lượng phản ứng kali như sau; tùy phẩm cấp

hàm lượng KNO_3 tính theo gốc khô	> 98 - 99%
hàm ẩm	0,1 - 2%
clorua (tính ra NaCl)	< 0,1 ~ 0,03
cacbonat (tính ra K_2CO_3)	< 0,02 - 0,04
rắn không tan trong nước	< 0,03
phản ứng oxy hóa bởi KMnO_4 (tính ra KNO_2)	< 0,01
muối canxi - magie (tính ra Ca)	0,02 - 0,025

Công ty công nghiệp mỏ IMI của Israel, thực hiện phản ứng giữa KCl và axit nitric ở nhiệt độ thấp và dung môi trích ly axit clohidric - sản phẩm của phản ứng. Lượng KCl/HNO_3 tính theo hệ số tỷ lệ:



HCl lại tách khỏi dung môi trích ly bằng nước, sau đó cô đặc lên 20%, dung môi trích ly lại quay trả lại phản ứng.

Đặc điểm của phản ứng ở đây, diễn ra ở nồng độ HNO_3 từ 60 - 70% và nhiệt độ trong miền $5 - 10^\circ\text{C}$, cả HNO_3 dư và HCl đều chuyển sang dung môi trích ly.

Cũng có những dây chuyển tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao hơn.

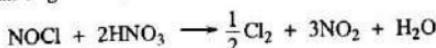
KCl đưa vào thùng phản ứng với HNO_3 65% - phản ứng ở $0,18 \text{ MPa}$ nhiệt độ 75°C . Khi đó diễn ra phản ứng



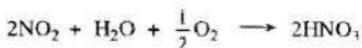
Khoảng 90% clo tách ra dưới dạng khí.

Phản ứng hoàn thiện. Phản ứng khí lại qua tháp chưng lán 2 để thu hồi khí.

NOCl và Cl_2 tiến hành oxy hoá ở 150°C với sự tham gia cung cấp oxy của HNO_3 đậm đặc (80%) theo phản ứng:



Qua làm lạnh nước ngưng đưa trở về thùng phản ứng, dùng nước hấp thụ NO_2 chế tạo axit nitric 55%



Ngoài một số loại phân đạm chính kể trên, ở một số nước trước đây còn dùng những loại phân đạm khác.

Ví dụ natri nitrat. Trước đây di từ nguồn nitrat thiên nhiên. Một số nước di từ tổng hợp, dựa vào phản ứng:



Clorit nitrosyl sử dụng như sản phẩm trung gian dùng trong chế tạo một số hợp chất khác hoặc phản ứng tiếp với soda:



hoặc di từ oxit nitơ sản phẩm của quá trình oxy hoá NH_3 trên xúc tác Pt. Tuy vậy khuynh hướng tổng hợp chế tạo NaNO_3 giảm dần đặc biệt sau Đại chiến thứ 2.

Cho tới nay thường gấp NaNO_3 như một sản phẩm phụ của một số quá trình sản xuất, ví dụ sản phẩm xử lý khí thải của cơ sở sản xuất axit nitric.

Ví dụ canxi nitrat, một loại phân bón khá tốt cho đất kiềm không những sử dụng làm phân bón mà cho chất nổ, nhiều hợp chất hữu cơ khác. Thường hàm tổng đạm cỡ 15,5% (tương ứng với 76,5 - 82% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

Phương pháp chế tạo chủ yếu là phản ứng đá vôi bằng axit nitric 50 - 56% tái trung hoà bằng NH_3 đến $\text{pH} = 4$, cô đặc đến sản phẩm cuối cùng và sau đó tạo hạt.

Chương III

PHÂN KALI

§1. KALI MỘT SỐ ĐIỂM VỀ CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT

Kali thuộc nhóm 1A, kim loại kiềm, dễ mất 1 electron của 4s, hoá trị 1. Trong vỏ trái đất, hàm lượng đứng vào hàng thứ 7 (khoảng 2,6% trọng lượng), nằm dưới hai dạng: khoáng ngậm K không tan trong nước như muscovit (mica trắng), orthoclase phenpat ($KAlSi_3O_8$), granit (gồm quatz, alkaliphenpat), gneis... và dạng tan trong nước như carnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$), silvinit (KCl), kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$)...

Là nguyên tố đứng thứ 3 trong các nguyên tố dinh dưỡng quan trọng nhất đối với cây trồng (N, P, K), tham gia vào quá trình quang hợp xảy ra trên lá, giúp cho quá trình hình thành các loại carbohydrate và protein, đóng vai trò chất điều chỉnh chức năng đặc biệt là quá trình lớn lên của cây trồng, chính vì thế, người ta nói rằng không có kali cây trồng không lớn lên được.

Trong đất, hàm lượng K tính theo K_2O chiếm chừng 1 - 2,5% (tất nhiên cũng có những vùng đất hàm lượng ít hơn) như vậy so với P, hàm lượng K lớn hơn nhiều. Kali tồn tại dưới 3 dạng: dạng muối hòa tan trong nước, nằm dưới dạng ion K^+ , dễ được thực vật đồng hóa hấp thụ, ion này nằm ở nồng độ cân bằng với kali trong hợp chất humus-sét (đặc biệt bộ phận hòa tan trong nước của axit humic - axit furic).

Dạng kali có thể trao đổi: Kali bị hấp phụ trên hợp chất humus-sét có tác dụng như một môi trường trao đổi ion, kali có thể bị bồi một muối trung tính và di vào đất; dạng này thường chiếm 1% tổng kali trong đất.

Thực vật có khả năng hấp phụ, đồng hoá cả hai dạng trên.

Dạng cuối cùng, không tan; thực chất là các khoáng silicat (phenpat), thực vật không có khả năng hấp phụ kali dạng này.

Ba dạng này không cân bằng tồn tại, dạng thứ ba không có khả năng tách K để bù vào phân kali đã bị đồng hoá bởi thực vật, bị trôi rửa theo dòng nước.

Kali bổ sung dưới dạng phân bón, KCl (với 40 - 60% K_2O) là loại phân K được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay, K_2SO_4 dùng ít hơn vì giá thành cao, ngoài ra còn một số hợp chất khác như KNO_3 , $KHCO_3$, hỗn hợp K_2SO_4 và $MgSO_4$. Vì vậy hiện nay phân K, chủ yếu là các loại trên (lưu ý phân kali không dùng cho thuốc lá vì khả năng cháy của K).

Những nước xuất khẩu chính phân kali là Canada, Cộng hòa Liên bang Đức, Nga.

Hiện phân kali, tuyệt đại đa số đều sản xuất từ các khoáng thiên nhiên có KCl hoặc K_2SO_4 hòa tan được trong nước.

Ví dụ với KCl từ silvinit (KCl hỗn hợp với $NaCl$), carnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); với K_2SO_4 từ Leonit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$.

Trong một số quá trình gia công quặng không tan trong nước lấy các hợp chất khác, K_2SO_4 được thu hồi như sản phẩm phụ.

Ví dụ quá trình lấy Al_2O_3 (sản phẩm chính) từ alumit ($KAl_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$ hay $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$); leucit ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$); orthoclás ($K(AlSi_3O_8)$ hay $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)... K_2SO_4 , K_2CO_3 là sản phẩm phụ.

Một nguồn đáng kể là tro cây, trong tro có một lượng K_2CO_3 chuyển từ K trong cây sang tro.

Các loại phân kali đều là muối dạng axit - phân axit.

§2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHÂN KALI TỪ SILVINIT

KCl sạch không màu, trong suốt, tinh thể lập phương, đôi khi thương phẩm mang màu, màu sắc thay đổi tùy tạp chất như brom, sắt, coban, vanadium...

Nguyên liệu: chủ yếu chế tạo từ silvinit. Khoáng silvinit tùy tạp chất mang màu trắng, nâu, hồng, vị đắng, cấu tạo dạng hạt, đôi khi gập dưới dạng tinh thể hoàn chỉnh, khối lượng riêng 1,97 - 1,99 g/cm^3 , độ cứng 1,5 - 2,0.

Hàm lượng các muối: KCl: 22 - 31% (thường 25%), NaCl: 71%; $CaSO_4$: 1,8%; $MgCl_2$: 0,2% và khoảng 2% sét không tan trong nước.

Hiện có ba phương pháp sản xuất từ silvinit: phương pháp hòa tan, kết tinh (gọi tắt là kết tinh riêng); phương pháp tuyển nổi; phương pháp phân tách bằng thủy lực.

1. Phương pháp kết tinh riêng

Chủ yếu dựa trên cơ sở: độ hòa tan các muối trong nước khác nhau ở nhiệt độ nhất định.

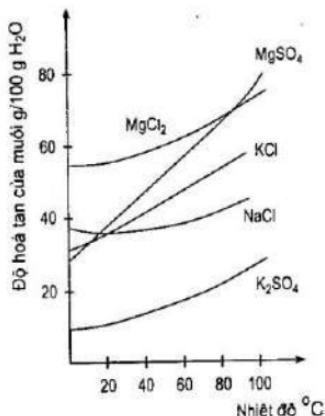
Hình 2.64 giới thiệu độ hòa tan của một số muối ở nhiệt độ khác nhau.

Hình 2.65 giới thiệu giản đồ pha hệ $NaCl - KCl - H_2O$ ở nhiệt độ $0^\circ C$ đến $140^\circ C$.

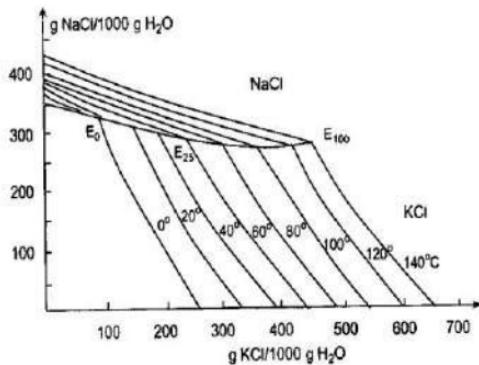
Từ hình 2.64 ta thấy: ở nhiệt độ thấp, độ hòa tan của $NaCl$ và KCl tương tự; nhưng ở nhiệt độ cao, rõ ràng độ hòa tan của KCl lớn hơn $NaCl$.

Từ hình 2.65 ta thấy: nếu ở điểm cung tinh (otectic) ở $100^\circ C$ E_{100} , hạ nhiệt độ hệ xuống $25^\circ C$, hàm lượng $NaCl$ trong dung dịch ở trạng thái cân bằng với hệ cung tinh tăng lên.

Làm lạnh hệ muối ở điểm E_{100} , từ $100^\circ C$ xuống $20^\circ C$, điểm hệ sẽ rơi vào miền kết tinh của KCl .



Hình 2.64



Hình 2.65

Hoặc xem thêm trên hình 2.66.

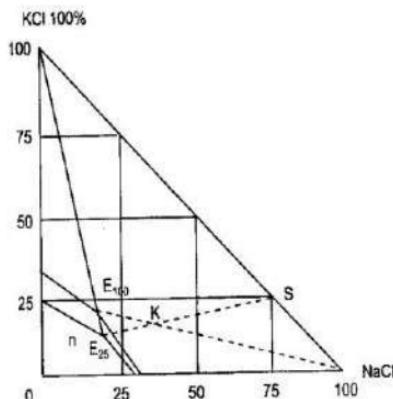
Cũng vậy, khi KCl kết tinh, thành phẩm dung dịch thay đổi đến n. Nếu tách KCl ra khỏi hệ, nâng nhiệt độ hệ n lên 100°C, với KCl, hàm lượng chưa đạt bão hòa còn NaCl gần đạt bão hòa.

Vì vậy nếu dùng dung dịch nước ớt nóng này để hòa tan silvinit thì hầu như chỉ có KCl trong silvinit hòa tan. Tách thể rắn NaCl lại trở lại E₁₀₀, điểm dung dịch bão hòa cùng tinh hai muối. Lại làm lạnh, KCl lại kết tinh. Cứ tuần hoàn như vậy ta tách được KCl khỏi silvinit.

Lấy một ví dụ cụ thể.

Thành phần gần đúng của silvinit là 25% KCl và 75% NaCl. Điểm muối rắn ở S, trộn với nước ớt có thành phần dung dịch ở điểm n ta được điểm của hệ sau khi trộn nằm trên đường n-S. Để được một hỗn hợp: pha lỏng E₁₀₀, pha rắn NaCl; điểm hệ ở K, nằm trên giao điểm đường S-n và E₁₀₀ - NaCl 100%. Xác định lượng thể rắn theo lượng nước ớt n theo quy tắc đòn bẩy trong tính đồ thị pha

$$\frac{n}{S} = \frac{KS}{nK}$$



Hình 2.66

Dây chuyền sẽ là: dùng nước ớt n, hoà tan silvinit, khi đó hoà tan KCl trong khoáng NaCl nằm trong bã thải, tách bã thải khỏi dung dịch nóng, làm lạnh, kết tinh KCl; tách tinh thể, rửa sấy, đun nóng nước ớt n và lập lại chu trình.

Một ví dụ thực tế như sau (hình 2.67):

Silvinit: 21,4% KCl, 57,1% NaCl, 2,5% carnalit, 1,5% kieserit, phần còn lại không tan 17,5%. Hoà tan trong dung dịch nước ớt có 120 g/lít KCl, 184 g/lít NaCl, 49 g/lít MgSO₄, 838 g/lít H₂O.

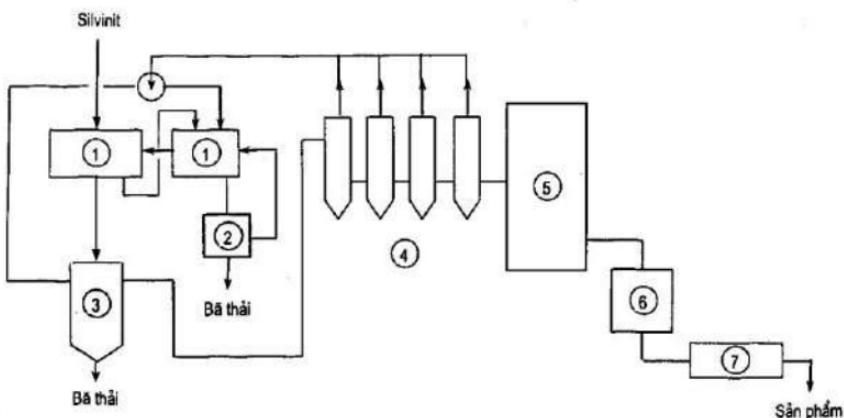
Nước ớt qua nâng nhiệt độ lên 100°C, nhiệt độ hoà tan 90 - 95°C thường dùng thùng phản ứng với dung lượng 1,7 - 3 tấn/m³.giờ. Khuấy trộn bằng sục khí gây chuyển động tuần hoàn trong thùng ngược chiều với luồng khí trong 5 - 15 phút.

Dung dịch bão hòa ở 90°C gồm 230 g/lít KCl, 196 g/lít NaCl, 45 g/lít MgCl₂, 25 g/lít MgSO₄, 763 g/lít nước. Đưa dung dịch vào thùng chứa có bổ sung chất trợ lắng. Tách bã, làm lạnh dung dịch xuống 25°C qua ly tâm tách muối KCl.

Quá trình làm lạnh tiến hành trong một loạt thùng chân không. Hơi thử phát sinh trong làm lạnh dùng để đun nóng nước ớt chuẩn bị đưa đi phân hủy tiếp silvinit.

Dung dịch KCl bão hòa phun vào tháp làm lạnh nhờ áp suất 5 - 6 at - một cách tạo hạt tuy vẫn còn dung dịch. Qua phân ly tâm tách KCl. Hoặc để đạt tinh thể có kích thước hạt lớn hơn, qua thiết bị kết tinh - làm lạnh trong chân không.

Sản phẩm đưa vào kho chứa 95 - 98% KCl và 1% nước.



Hình 2.67. Một dây chuyền sản xuất (nguyên tắc):

- 1- thùng hoà tan silvinit;
- 2- lọc trống quay;
- 3- thùng chứa;
- 4- làm lạnh chân không;
- 5- tháp làm lạnh;
- 6- máy ly tâm;
- 7- sấy thùng quay.

Định mức tiêu hao cho 1 tấn KCl tuỳ thuộc nguyên liệu song đại thể như sau:

Ví dụ với silvinit 22% KCl:

silvinit	:	5 tấn
hơi nước	:	0,75 tấn
điện năng	:	30 kWh
nước	:	10 m ³
nhiên liệu tiêu chuẩn	:	20 kg

Tổng hiệu suất thu hồi KCl từ 80 - 90%.

2. Phương pháp tuyển nổi

Một số cơ sở sản xuất sử dụng phương pháp tuyển nổi để tách KCl.

Nghiên silvinit đến kích thước 0,7 mm đưa vào dung dịch bão hòa NaCl + KCl để tuyển. Tỷ lệ lòng : rắn = 2 : 1

Thuốc tuyển thường là loại akilisunfat của kim loại kiềm (ví dụ $C_{12}H_{25}SO_4Na$), các aliphaticamin (ví dụ $C_{18}H_{37}NH_2$, HCl) thêm chất tạo bọt (dầu thông, butanol). Trong quá trình tuyển, KCl di vào bọt, qua máy ly tâm tách khỏi hệ. Nước ót lại quay lại để sử dụng tuyển khoáng.

KCl sản phẩm đạt trên 90% (có thể đạt 98%), hiệu suất thu hồi có thể tới 97%. Bã thải chủ yếu là NaCl và một lượng nhỏ KCl. Có thể tiếp tục nâng nhiệt độ lên 45°C dùng nước để hòa tan, thu hồi KCl.

3. Phương pháp tuyển trọng lực

Trong thị trường, ngoài dùng phân K với hàm lượng 90 - 98% KCl còn sử dụng loại muối kali có hàm lượng thấp hơn (47,5 - 63,3% KCl) cho các loại phân trộn.

Có thể đưa vào tỷ trọng của các khoáng khác nhau, dùng phương pháp tuyển dựa vào trọng lực, trong dung dịch nước để tách các khoáng tạp khỏi khoáng KCl tinh.

Đây là một phương pháp được áp dụng khá rộng rãi để tách khoáng.

Ví dụ: kieserit - tỷ trọng bằng 2,5 tách khỏi carnalit tỷ trọng bằng 1,7; tách halit khỏi silvinit.

Halit (thành phần chính là NaCl). Tỷ trọng 2,1 - 2,2 dễ tan trong nước.

Silvinit, tỷ trọng 1,97 - 1,99 cũng tan trong nước.

Nghiên mịn các khoáng có halit silvinit, trong máy nghiên bi hoặc nghiên nón đến kích thước 0,1 mm. Trộn vào một dung dịch có tỷ trọng cao: nhỏ hơn halit, lớn hơn silvinit - thường dùng ngay dung dịch nước ót bão hòa silvinit, pha thêm bột pyrit (FeS_2) nghiên mịn đảm bảo trong dung dịch ở trạng thái huyền phù.

Đưa dòng chảy vào thiết bị dưới dạng dòng chảy xoáy (tựa chế độ thuỷ lực của xyclone nước). Dưới tác dụng của lực ly tâm khá mạnh: halit văng ra vòng ngoài cùng, silvinit tập trung ở trung tâm. Với cơ cấu tháo lắp thích hợp ta tách được silvinit tinh và bã thái halit.

Phản dung dịch huyền phù quay tuần hoàn trở lại thiết bị phân ly. Dùng dung dịch bão hòa silvinit rửa tách pyrit khỏi tinh khoáng silvinit và trở lại dây chuyền. Trong quá trình vận hành lượng pirit bị oxy hoá, tỷ trọng dung dịch giảm dần, cần bổ sung để đảm bảo tiêu chuẩn kỹ thuật.

§3. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO KCl TỪ CARNALIT

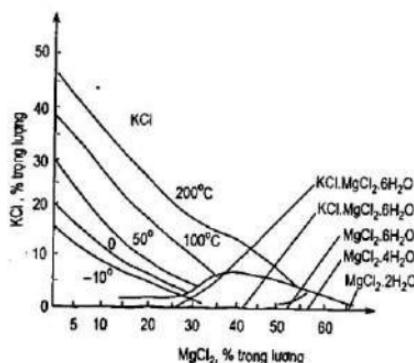
Khoáng carnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), thường có khoáng 8,7% Mg, 14,1% KCl và một lượng nhỏ brom, brom thay thế clo trong một số ô mạng hình thành bromua kali - bromua magie ($\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Vì vậy brom trong carnalit có khoáng 0,02 - 0,3, lớn hơn nhiều trong sylvinit (0,02 - 0,05%).

Nhiều khi còn lẫn chút rubidium và cesium.

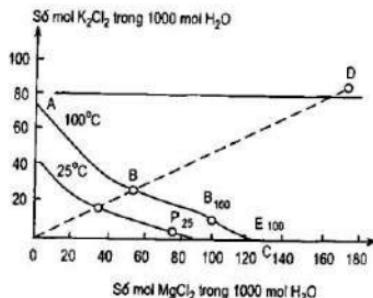
Carnalit không màu, lắn tạp chất mang màu của tạp chất. Tỷ trọng 1,6, vị đắng, hút ẩm; hình thành do trầm tích của các hồ có các hợp chất này thời cổ đại. Là một hợp chất ổn định ở miến nhiệt độ 21°C - 167,5°C.

Hình 2.68 cho thấy giản đồ pha hệ KCl : MgCl₂ : H₂O ở -20 ÷ 200°C; hình 2.69 cho thấy rõ hơn ở 25° - 100°C.

Xem giàn đồ pha ở 25 - 100°C (hình 2.69).



Hình 2.68



Hinh 2.69

Ở 100°C, đường AP100 bão hòa KCl

PE100 bão hòa carnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O_{100}$

E₁₀₀.C bão hòa $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Thành phần muối carnalit ở điểm D, như vậy độ hoà tan là không tương hợp - kéo đường OD cắt đường cân bằng 100°C ở điểm B, ứng với khu vực bão hòa KCl mà không phải carnalit.

Như vậy nếu có đặc dung dịch hoà tan hoàn toàn carnalit đến bão hòa ở 100°C, sau đó làm lạnh xuống 25°C, sẽ kết tinh KCl (trong trường kết tinh của KCl). Nếu hàm lượng $MgCl_2$ trong dung dịch khá lớn, sẽ rơi vào trường carnalit và sẽ kết tinh carnalit.

Nếu có đặc đẳng nhiệt ở 100°C, kết tinh KCl, đường dung dịch sẽ chuyển từ B về P₁₀₀ sẽ kết tinh carnalit, phần KCl vừa kết tinh sẽ hoà tan, hết pha lỏng, hết KCl rắn, toàn bộ carnalit lại khôi phục thể rắn.

Nếu trước khi kết tinh carnalit, dung dịch tiệm cận điểm P₁₀₀, tách thể rắn KCl khỏi hệ; tiếp tục có đặc nước ót còn lại sẽ kết tinh carnalit, dung dịch di về điểm E₁₀₀. Có đèn khô, thể rắn còn lại sẽ là hỗn hợp $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ và $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Nếu đến P₁₀₀, làm lạnh xuống 25°C, điểm hệ rơi vào trường kết tinh của carnalit, carnalit sẽ kết tinh.

Tất nhiên đó thi xây dựng trên hệ nguyên chất. Có lần tạp chất tình hình có khác đi chút ít, song cũng như các quá trình phân tách muối trong dung dịch ở quy mô công nghiệp, diễn biến trên đó thi pha hệ vẫn là nguyên tắc chỉ đạo cho tính toán trong sản xuất.

Hiện nay có 3 loại dây chuyền sản xuất KCl:

Thứ nhất: dây chuyền hoà tan hoàn toàn.

Dùng nước nóng và nước ớt tuân hoà (sau khi tách KCl) có thành phần $MgCl_2$ khá cao (230 g/lít) và KCl (khoảng 30 g/lít), hoà tan đến mức độ tối đa carnalit.

Sau đó làm lạnh xuống nhiệt độ thường, sẽ kết tinh KCl, tách KCl, nước ớt có khoảng 300 g/lít $MgCl_2$ và 30 g/lít KCl tiếp tục có đặc và làm lạnh sẽ tách tinh thể carnalit (carnalit nhân tạo). Có thể dùng carnalit nhân tạo này chế tạo $MgCl_2$, hoặc gia công tiếp như với carnalit thiên nhiên. Đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay.

Thứ hai: dây chuyền hoà tan một phần.

Hoà tan carnalit bằng nước nóng và nước ớt có hàm lượng $MgCl_2$ nhỏ hơn (100 - 110 g/lít), song hàm lượng KCl cao hơn ở dây chuyền hoà tan hoàn toàn.

Khi đó toàn bộ $MgCl_2$ sẽ hoà tan, một phần KCl hoà tan, phần KCl không tan sẽ ở dạng bột, nổi trên mặt nước ớt. Cùng với bã còn lại, KCl hình thành một loại phân bón sản phẩm chừng 30 - 40% KCl.

Tách bã khỏi nước ớt, làm lạnh nước ớt được KCl.

Thứ ba: dây chuyển hoà tan ở nhiệt độ thấp. Hoà tan carnalit ở nhiệt độ thường sau đó cô đặc, làm lạnh, kết tinh KCl.

Như trên đã trình bày, hàm lượng brom trong khoáng khá cao, trong dây chuyển brom sẽ đi vào nước ớt, hàm lượng tới vài trăm gam trong một khối nước ớt. Đây là một sản phẩm rất quý. Thường dùng khí clo đẩy brom ra khỏi nước ớt.

Dùng không khí thổi brom ra, khí đi qua phoi sắt phản ứng hình thành bromua sắt (2), chế biến tiếp lấy brom sạch.

§4. CÔNG NGHIỆP CHẾ TẠO KALI SUNFAT

Kali sunfat đứng về mặt khối lượng mà nói là loại phân quan trọng, sản lượng sau KCl dùng trong phân bón, đặc biệt đối với một số nước như Thụy Điển - đất đai thiếu sunfat.

Sản phẩm phân bón kali sunfat trên thương trường, thường gặp với hàm lượng K₂O trong khoảng 48 - 52%. Phân có ưu điểm không hút ẩm và do đó không kết khối.

K₂SO₄ dạng tinh thể, khối lượng riêng 2,66 g/cm³, nhiệt độ nóng chảy 1066°C, độ hoà tan trong nước khá lớn. Ví dụ: ở 25°C độ hoà tan là 12,05 g/100 g H₂O

ở 50°C độ hoà tan là 16,5 g/100 g H₂O

ở 100°C độ hoà tan là 241 g/100 g H₂O

Có thể chế tạo K₂SO₄ bằng nhiều phương pháp.

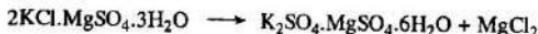
Những phương pháp đi từ khoáng thiên nhiên

Nguồn khoáng đa dạng, song chủ yếu nguyên liệu gồm:

- Khoáng kainit KCl.MgSO₄.3H₂O
- Langbeinit K₂SO₄.2MgSO₄

Kainit là loại khoáng trầm tích ở biển, thường gồm 12,7% K₂O và 16,19% MgO. Tinh thể tập hợp thành hạt.

Hoà tan kainit trong nước ở 100°C, sau đó làm lạnh đến nhiệt độ thường (20°C) kainit sẽ chuyển thành schoenit.



Tách schoenit, sau đó xử lý tiếp dung dịch bằng KCl trong nước nóng



K₂SO₄ kết tinh dạng pha rắn, nước ớt còn MgCl₂ và KCl làm lạnh dùng để xử lý tiếp quặng kainit.

Nước ớt này trộn với nước ớt của quá trình tách schoenit phân huỷ kainit trực tiếp.

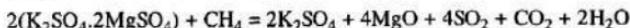
Làm lạnh từ 90°C xuống 25°C, KCl kết tủa cùng tạp chất NaCl, sau đó hạ xuống 18°C, 90% schoenit lắng xuống đáy thùng và chu trình lại lặp lại.

Langbeinit ($K_2Mg_2(SO_4)_3$) cũng là loại khoáng trầm tích trong biển, thường tách K_2SO_4 bằng phân huỷ nhiệt. Có thể dùng nguồn nhiệt là dầu, khí, than phân huỷ khoáng trong lò quay; ví dụ với than (trộn 92% langbeinit khan với 2 - 3% than) ở 800 - 900°C, thực hiện phản ứng khử ở 800 - 900°C.



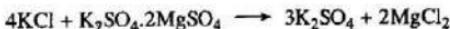
Dùng nước 100°C chiết sản phẩm, lọc tách MgO, qua làm lạnh kết tinh K_2SO_4 .

Trường hợp dùng khí metan khử, cũng tương tự:



Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ 800°C, cao hơn có thể sẽ nóng chảy gây trở ngại cho quá trình khử.

Một số dây chuyền ướt như của Bureau of Mines (USA) đi từ langbeinit và KCl từ sylvinit:



Nghiền mịn langbeinit rồi trộn với dung dịch sylvinit, phản ứng trong thùng trộn, bổ sung nước, hình thành K_2SO_4 kết tinh, hoặc cô đặc trước kết tinh sau. Ly tâm tách K_2SO_4 , sấy khô sản phẩm.

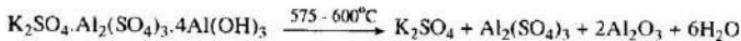
Cho một tấn sản phẩm cần: 1,056 tấn langbeinit 69% và 0,780 tấn sylvinit 60% K_2O .

§5. THU HỒI K_2SO_4 NHƯ SẢN PHẨM PHỤ CỦA SẢN XUẤT TỪ PHÈN ALUNIT

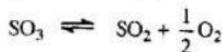
Khoáng alunit $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ hoặc viết dưới dạng công thức hóa học $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ với Al_2O_3 : 37%, SO_3 : 38,6%, K_2O : 11,4% và nước kết hợp: 13%. Trong đó K_2O và $1/3 Al_2O_3$ kết hợp với gốc axit (SO_4^{2-}) hình thành K_2SO_4 và $Al_2(SO_4)_3$. Hỗn tinh thể tam phương, thường tập hợp thành dạng hạt, hoặc dạng đất xốp, có khi nén chặt thành khối.

Màu trắng, thường do lẫn tạp chất nên mang màu xám hay ngà hồng. Tỷ trọng 2,6 - 2,8. Không tan trong nước, ở một số khoáng mêt phản K thay thế bởi Na, mặc dù K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ đều tan trong nước, song do quá trình khoáng hoá trở nên không tan.

Nung đến 400°C, mất một phần nước kết tinh, 500°C toàn bộ nước tách khỏi khoáng, 500 - 600°C toàn bộ kết cấu khoáng bị phá hủy tạo sản phẩm muối tan được trong nước.

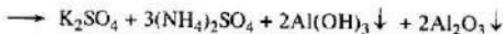
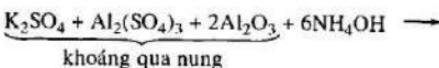


Và một số phản ứng phụ:



đến 800°C toàn bộ phản ứng thành K_2SO_4 , Al_2O_3 , SO_3 và H_2O , ở $700 - 800^\circ\text{C}$ một phần K_2SO_4 sẽ kết hợp trở lại với Al_2O_3 thành $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$.

Phèn sau khi nung ở $600 - 650^\circ\text{C}$, dùng nước amoniac chiết:



Trong quá trình chiết giữ nồng độ NH_4OH khoáng 4 - 5,5% như vậy nồng độ dung dịch ở gần trạng thái bão hòa K_2SO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cô đặc, lọc bã có thể được bã oxit nhôm (sản phẩm chính) và phần dung dịch kết tinh, được hỗn hợp phân kali và đậm.

Muốn được K_2SO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ riêng rẽ, ta có thể dựa vào giản đồ pha hệ $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ để tách riêng hai muối, sấy được sản phẩm.

Phản bã nhôm, nồng độ Al_2O_3 khá cao so với nguyên khoáng ban đầu, có thể dùng phương pháp "Bayer" tách nhôm bằng NaOH , chuyển sang dạng NaAlO_2 , sau đó thủy phân kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$, nung được Al_2O_3 .

Chương IV

PHÂN BÓN DẠNG LỎNG

Có hai loại phân bón dạng lỏng như đã giới thiệu ở phần mở đầu.

Phân lỏng: dung dịch đồng nhất có thể thấy ở dạng trong suốt hoặc có một chút màu do tạp chất, do pha thêm vào để mang một "ký hiệu" cho loại phân.

Phân huyền phù: các hạt rắn nhỏ, huyền phù trong dung dịch bão hòa. Đôi khi đưa thêm loại keo trợ huyền phù.

Thường gặp có amoni hydroxit, amoniac dạng lỏng, phân đậm dạng dung dịch với nồng độ nitơ trong khoảng 28 đến 32%. Các loại phân khác hình thành với nước một dung dịch huyền phù.

Phân dạng này có nhiều ưu điểm: Giá thành chế tạo rẻ, tránh được khâu tạo các muối phức tạp, hoặc khâu cô đặc kết tinh, tạo hạt...; dễ sử dụng: có thể hoàn toàn cơ khí hoá, tự động hoá trong khâu bón phân, thậm chí đưa ngay vào hệ thống tưới tiêu; có thể trộn các muối nguyên tố vi lượng, hình thành một hệ phân tán khá đồng nhất, nâng cao hiệu quả của phân bón, thậm chí đưa các chất trừ sâu rầy ngay vào phân bón, hoặc trộn nhiều loại phân bón lỏng với nhau, thay vì chế tạo phân trộn; hiệu quả nhanh...

Chính vì vậy, mới đưa vào sử dụng rộng rãi từ 1965, song đã được phát triển rất nhanh ở nhiều nước - đặc biệt những nước cạnh tác ở quy mô trang trại lớn như: Mỹ (năm 1993, phân lỏng được sử dụng chiếm 39,3% tổng lượng phân bón sử dụng) sau phát triển sang Pháp, Anh, Canada, Bồ Đào Nha, Ý, Thụy Điển, Braxin, Arập Saudi, Colombia... và cả các nước SNG. Và ngày càng thiết kế chế tạo thành công các thiết bị vận chuyển, bón phân; đến mức người ta cho rằng đây là một hướng phát triển của phân bón hoá học.

Đại thể có các loại chính sau, ngoài trực tiếp dùng amoniac dạng lỏng.

1. Amoni hidroxit (dung dịch NH₄OH)

Hoà tan trực tiếp amoniac lỏng trong nước. Amoniac lỏng chuyển từ nơi sản xuất trong những xe chuyên dụng đến các trang trại, các trạm pha amoni hidroxit. Thường phân được chứa trong các thùng có dung tích từ 41 đến 114 m³ ở áp suất 1,8 MPa.

Cũng có thể dẫn amoniac dạng khí trong các ống dẫn.

So với amoniac lỏng, sử dụng amoni hydroxit thuận tiện hơn như không gây bong đồi với người, tổn thất do bay hơi ít hơn so với NH₃ lỏng, tuy vậy ở nhiệt độ cao, áp suất bão hòa tăng nhanh, gây tổn thất, không quy hoạch tốt sẽ ảnh hưởng xấu tới môi trường.

Để tránh tổn thất, người ta thường bổ sung vào dung dịch các muối của amoni, mặt khác ở các xứ lạnh việc bổ sung này còn nhằm điều chỉnh nhiệt độ kết tinh của dung dịch. Ví dụ bổ sung một số muối và độ hòa tan của chúng trong amoni hydroxit như sau:

Tên loại muối	Độ hòa tan ở 25°C (g/100 g hydroxit)
NH ₄ Cl	102,5
NH ₄ NO ₃	390,0
NH ₄ COOCH ₃	253,2

2. Phân đạm trộn dạng lỏng

Ví dụ phân trộn urê - amoni nitrat dạng dung dịch với nồng độ N: 32%; 30%; 28% và một chút chất ức chế quá trình ăn mòn, thường là amoni photphat (0,1% P₂O₅) duy trì pH của dung dịch trong miền bằng 7.

Phương pháp chế tạo khá đơn giản: dung dịch đậm đặc nóng urê và amoni nitrat, nước, chất ức chế, đưa vào thiết bị trộn, sau đó đưa qua làm lạnh.

Bảng dưới đây giới thiệu một số loại phân này.

Hàm lượng N% trong phân trộn lỏng	28	30	32
Lượng các loại phân đưa vào trộn (% trọng lượng):			
Amoni nitrat	40,1	42,2	44,3
Urê	30,0	32,7	35,4
Nước	29,9	25,1	20,3
Trọng lượng riêng ở 18°C (g/cm ³)	1,283	1,303	1,32

Cũng có một số nước sử dụng công nghệ dùng CO₂ để trung hòa amoniac ở trạng thái tự do tạo phân cacboamoniát, với hàm lượng N khoảng 450 g/lít, dư amoni hydroxit không quá 4%.

Bảng dưới đây giới thiệu một số thông số về loại phân này.

Nguyên liệu (g)	Mức độ cacbonat hoá (%)	Thành phần phân (g/lít)				
		Tổng nitơ	Tổng CO ₂	NH ₄ OH tự do	NH ₄ ⁺ đã cacbonat hoá	Áp suất bão hòa ở 40°C, mmHg
77,1	77	100	435,6	403,5	-	74,5
77,1	75	61	434,	371,4	25	74,6
84,85	75	70	449,	393,	32,6	74,4
84,85	75	67	451,	390,4	30,5	75,7

3. Phân đa nguyên tố dinh dưỡng - dung dịch amoni - poliphosphat

Loại phân N - P thông dụng hiện nay là các loại 10-34-0, 11-37-0. Nguồn amoni - poliphosphat từ phương pháp chế tạo DAP đã nêu trên, sản phẩm của quá trình trung hòa NH_3 với H_3PO_4 (chế tạo từ phương pháp ướt).

Thường dùng axit photphoric đậm đặc (68 - 70% P_2O_5) loại axit này được chế tạo hoặc từ cõi đậm đặc axit loãng (54% P_2O_5) hoặc trực tiếp phân hủy từ tinh quặng. Trong ortho photphoric có chừng 30% ở dạng polyphotphat. Amoniac hoặc dạng khí, hoặc vừa khí vừa lỏng trung hòa axit trong thiết bị trung hòa (PR xem trang 76, hình 2.31) sau đó trung hòa bước 2, tương tự trong dây chuyền TVA, sản phẩm đưa đi làm lạnh. Đại thể như công nghệ chế tạo amoni photphat, song không qua tạo hạt hoặc nén tạo mảnh.

Cũng từ amoni photphat dạng lỏng nói trên, qua tạo phân trộn NPK dạng lỏng.

Dung dịch này trộn với dung dịch urê - amoni nitrat (U.A.N), muối kali tạo loại phân lỏng 7-21-7, 8-8-8 hoặc 21-7-0.

Thực chất đây là phân trộn dạng lỏng từ các dung dịch đồng nhất các loại phân riêng rẽ N, P, K hoặc các phân hai nguyên tố dinh dưỡng N - P với K. Dương nhiên trong quá trình trộn cần tính toán phối liệu nhằm đạt chất lượng sản phẩm, tránh tạo thành kết tinh trong quá trình chế tạo (bao gồm khống chế nhiệt độ và độ bão hòa tương ứng của các muối ở nhiệt độ đó).

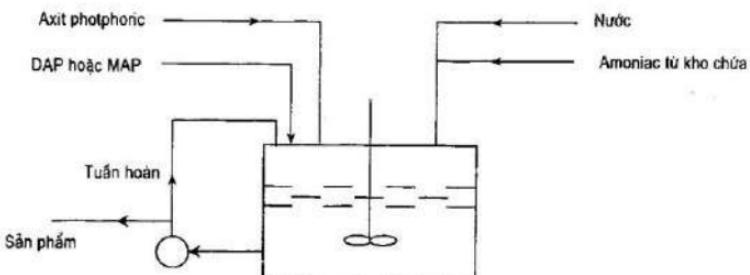
4. Phân huyền phù

Phân huyền phù, thường được chế tạo từ các dung dịch quá bão hòa các loại phân bón, kết tinh ở dạng tinh thể rất mịn, có thể trộn thêm một số chất dinh dưỡng cũng ở dạng tinh thể mịn như vôi và một số muối vi lượng (hoặc chất trừ sâu - khi cần thiết), cộng thêm chất keo, tạo một môi trường huyền phù - thường quy về hệ giả đồng nhất (ví dụ bentonit nghiên min). Ngoài những ưu điểm như đã trình bày trong phân lỏng, ở đây có thể nâng cao hàm lượng các nguyên tố dinh dưỡng hơn những mức thường gặp.

Ví dụ loại phân cao đạm: 14-14-14, 20-10-10, 21-7-7, 24-8-0. Phổ biến nhất là phân huyền phù: amoni poliphosphat từ dung dịch 10-34 (hoặc MAP 11-52-0) hoặc DAP 18-46-0 trong axit photphoric (0-52-0 hoặc 0-54-0) trung hòa lượng axit này bằng amoni hydroxit và bổ sung muối kali khan.

Cũng có nơi chế tạo hệ huyền phù từ MAP hoặc DAP pha thêm urê. Toàn bộ quá trình tạo phân huyền phù diễn ra trong một thùng trộn có cánh khuấy.

Hình 2.70 giới thiệu một dây chuyền loại này.



Hình 2.70

Ngoài phân bón, người ta còn gặp các loại phân, chất cải tạo đất dạng huyền phù.

Ví dụ 1: dung dịch đá vôi (chất cải tạo đất) dạng huyền phù vừa cải tạo độ pH của đất, vừa cải thiện cấu tạo (độ hạt) của đất.

Dung dịch này thường dùng với công thức sau: cho 1 tấn sản phẩm: đá vôi 0,5 tấn, đất sét tạo keo 0,02 tấn, nước 0,48 tấn.

Hàm lượng thể rắn huyền phù: 50%, với trọng lượng riêng khoảng 1,44 - 1,68 kg/lít.

Loại đất sét dùng thường ở dạng khoáng sét atapugit, sepiolit, bentonit và chất tạo keo zauthangum (một loại polisaccharit hòa nước tạo huyền phù - dạng keo).

Ví dụ 2: Dung dịch huyền phù, đưa thêm nguyên tố vi lượng - những nguyên tố đưa vào với lượng nhỏ như Bo, Zn, Mn, Mo... dưới dạng các oxit hoặc các muối như:

ZnO ; $ZnSO_4$; $ZnCO_3$

CuO ; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Mn_3O_4 ; $MnSO_4 \cdot xH_2O$

$Na_2MoO_3 \cdot 2H_2O$

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$...

Ví dụ thường gặp các loại phân : 15-15-15 (0,1 B - 0,2 Cu - 0,6 Fe, 0,6 Mn, 0,3 Zn) hoặc 5-15-30-2Zn, 5-15-30-3Zn, 5-15-30-4Zn.

Chúng ta cũng gặp trên thị trường các loại phân pha thêm nguyên tố trung lượng S, cho những vùng thiếu sunfua, ở đây sunfua bổ sung dạng amoni thiosulfat.

Ví dụ: 8-20-5-5S hay 26-0-3-3S...

Chương V

PHÂN TRỘN

Bằng biện pháp cơ học, trộn các loại phân nhầm đảm bảo tỷ lệ N, P, K thậm chí các nguyên tố trung và vi lượng theo yêu cầu của đất trồng, cây trồng, ta được một loại phân: Phân trộn.

Thực ra điều cơ bản là đưa ra mặt hàng theo yêu cầu của vùng đất trồng trộn với đối tượng cây trồng cụ thể. Ở đây không có một quá trình hoá học nào đáng kể, trộn cơ học và tạo hạt trong các thùng trộn kiểu đĩa quay có phun nước. Chỉ có một điều cần lưu ý: không phải bất kỳ loại phân nào đều có thể trộn với nhau để thành phân trộn. Do có thể thành một số hợp chất làm tính chất vật lý của phân thoái giảm (ví dụ tăng hút ẩm, kết khối) hoặc tính chất hoá cũng bị thoái giảm (ví dụ P_2O_5 hữu hiệu giảm, NH_3 bị phân hủy bay ra dạng khí...).

Có thể tham khảo biểu đồ hướng dẫn trộn phân trên "Hoa phân" (hình 2.71) đối với ba nguyên tố dinh dưỡng cơ bản N, P, K.

Hai loại phân, một ghi bên trực tung độ, một ghi bên trực hoành độ. Dòng hai đường xuống, gặp nhau, ở giao điểm chỉ liệu có trộn sẵn, hay chỉ trộn khi bón được, hay không nên trộn.

Ngày càng xuất hiện nhiều loại phân, có những loại chưa xuất hiện trên "Hoa phân" cần khảo sát tính chất lý, hoá của các loại phân trước khi quyết định khả năng trộn của phân.

Một vấn đề đáng lưu ý là phương pháp tính toán đơn giản xác định lượng phân bón cần trộn để đạt mục tiêu thành phần dinh dưỡng của phân trộn.

Với 3 nguyên tố dinh dưỡng ở 3 dạng N, P_2O_5 , K_2O có thể đưa lên đồ thị tam giác đều, 3 đỉnh với 3 nguyên tố trên, dùng quy tắc đòn bẩy để chọn tỷ lệ các loại phân (hình 2.72).

Ví dụ: muốn trộn 3 loại phân.

1. Supéphotphat, trung hoà axit dư bằng amoniac. Hàm lượng 14% P_2O_5 , 2,5% N.
2. Amoni sunfat. Hàm lượng N: 21%.
3. Kali sunfat. Hàm lượng K_2O : 42%.

Muốn trộn phân đạt hàm lượng N : P_2O_5 : K_2O = 2 : 2 : 1

Thành phần supéphotphat ở điểm A ứng với tỷ lệ độ dài:

$$\frac{NA}{AP_2O_5} = \frac{14}{2,5}$$

	N	P	K
NH ₄ sunfat	Chanhxianamit	Phân kali	Vôi
Canxianamit	Natri nitrat	Phân hữu cơ	Đá vôi sét vôi
Natri nitrat	Canxi nitrat		Phân kép KNO ₃ + KCl
Canxi nitrat	NH ₄ nitrat		
NH ₄ nitrat	Phân kép NH ₄ Cl + KCl		
Phân kép NH ₄ Cl + KCl	Supe photphat		
Supe photphat	Xỉ photphat		
Xỉ photphat	Photphat ₂ Ca		
Photphat ₂ Ca	Photphat thiên nhiên		
Photphat thiên nhiên	Phân kali		
Phân kali	Phân hữu cơ		
Phân hữu cơ	Vôi		
Vôi	Đá vôi sét vôi		
Đá vôi sét vôi	Phân kép KNO ₃ + KCl		

Hình 2.71. Bảng hướng dẫn trộn phân:

trộn sẵn được; chỉ trộn khi bón; không nên trộn.

Hoa phân

Thành phần điểm phân trộn 2 : 2 : 1 ứng với điểm B.

$$\frac{BC}{BK_2O} = \frac{1}{4}$$

Kéo dài K₂O. B, gấp P₂O₅ -N ở C:

$$\frac{AC}{CN} = \frac{\text{Lượng amoni sunfat (100%,N)}}{\text{Lượng supe photphat đã trung hòa}} = \frac{7}{10}$$

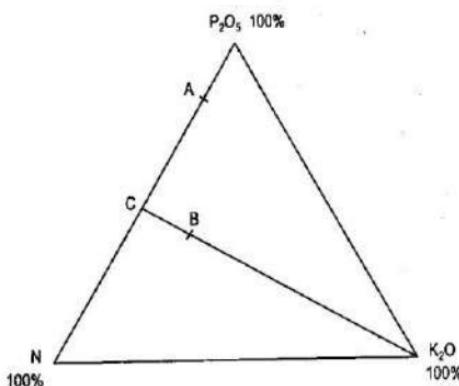
Tỷ lệ độ dài:

$$\frac{BC}{BK_2O} = \frac{\text{lượng kali sunfat}}{\text{lượng hai loại phân: amoni sunfat và SP}} = \frac{1}{4}$$

Lấy kali sunfat = 1, giải ra ta có tỷ lệ kali sunfat : amoni sunfat : supephotphat (amoni hoá) = 1 : 1,65 : 2,35 (lấy tròn 2 số sau thập phân chia cho phần trăm nguyên tố dinh dưỡng):

$$\frac{1}{42} : \frac{1.65}{21} : \frac{2.35}{14 + 2.5} = 0.024 : 0.079 : 0.145$$

Nếu lấy trọng lượng hỗn hợp là 100%, lượng phân trộn sẽ là 9.7% phân kali sunfat, 31.9% amoni sunfat và 58.4% superphotphat (amoni hoá).



Hình 2.72.

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. Moldovan, N. Popovici. The Technology of mineral fertilizers, the Bristish Sulphur corporation limited, London, 1969.
2. A. V. Slak Fertilizer Science Technology. Vol I, Part I, II, 1977. Marcel Dekker in C, New York & Bakl.
3. UNIDO & IFDC, Fertilizer manual, 1979.
4. Справочник азотчика. Издание 2-е. Москва, Химия, 1987.
5. Chủ biên: Chu Hữu Anh. Công nghệ muối vô cơ, NXB Công nghiệp Hoá học, Bắc Kinh, 1995 (bản tiếng Trung Quốc).

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU

3

Phản I MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

MỞ ĐẦU	5
TÍNH CHẤT VẬT LÝ, HOÁ HỌC CỦA PHÂN BÓN	7
1. Kích thước hạt, hoặc phân bố kích thước hạt	8
2. Khối lượng riêng	8
3. Góc dừng	10
4. Độ cứng của hạt, thường có 3 dạng thông số	11
5. Độ hút ẩm	12
6. Tính kết khối	12
7. Hàm lượng bụi	12
VẤN ĐỀ TẠO HẠT TRONG CHẾ TẠO PHÂN BÓN	13
1. Phân bố kích thước các hạt trong một khối lượng hạt nhất định	13
2. Vấn đề tạo hạt	14
3. Những phương pháp tạo hạt cụ thể, thông dụng	15

Phản II CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHÂN BÓN HOÁ HỌC

Chương I PHÂN LÂN

§1. HỢP CHẤT VÔ CƠ CỦA LÂN (PHOTPHO) AXIT PHOTPHORIC VÀ PHÂN LÂN	20
1. Photpho, các hợp chất chính	20
2. Phân lân, nhu cầu và chủng loại	28
3. Nguyên liệu khoáng photphat	29
§2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHOTPHO	32

1. Phản ứng và điều kiện phản ứng	32
2. Những vấn đề công nghệ	34
§3. CHẾ TẠO H_3PO_4 TỪ PHOTPHO	37
§4. CHẾ TẠO AXIT PHOTPHORIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ƯỚT	39
1. Những vấn đề nguyên lý công nghệ	39
2. Những vấn đề công nghệ	44
3. Vấn đề chế tạo axit photphoric sạch từ axit sản phẩm nói trên	49
§5. Công nghệ sản xuất supe photphat	49
1. Những vấn đề về nguyên lý của quá trình chế tạo	50
2. Vấn đề cân bằng pha trong sản xuất	53
3. Một số vấn đề công nghệ	55
§6. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHOTPHAT KÉP (TSP)	58
1. Một số vấn đề nguyên lý	58
2. Dây chuyền công nghệ	59
§7. PHÂN LÂN KẾT TỦA	60
§8. PHÂN LÂN CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT	62
1. Phân lân nung chảy	62
2. Phân lân thiêu kết	64
3. Phân lân khử fluo	65
4. Xỉ Thomas	67

Chương II PHÂN ĐẠM

§1. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AMONI SUNFAT	68
1. Một số tính chất	68
2. Phương pháp chế tạo	69
3. Chế tạo bằng những phương pháp khác	77
§2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AMONI NITRAT	77
1. Tính chất của NH_4NO_3	78
2. Công nghệ chế tạo	80
§3. URÊ	87
1. Về tính chất của urê	87
2. Những phương pháp chế tạo	91
3. Cơ sở hoá lý của phương pháp tổng hợp urê từ amoniac lỏng và CO_2	92
4. Những vấn đề công nghệ	99
5. Thiết bị chủ yếu	107

§4. PHÂN AMONI - PHOTPHAT	110
1. Về mặt nguyên lý của quá trình sản xuất	110
2. Những phương pháp sản xuất	112
§5. PHÂN NITROPHOTPHAT	115
§6. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO KALI NITRAT	118

**Chương III
PHÂN KALI**

§1. KALI MỘT SỐ ĐIỂM VỀ CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT	123
§2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PHÂN KALI TỪ SILVINIT	124
1. Phương pháp kết tinh riêng	124
2. Phương pháp tuyển nổi	127
3. Phương pháp tuyển trọng lực	127
§3. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO KCI TỪ CARNALIT	128
§4. CÔNG NGHIỆP CHẾ TẠO KALI SUNFAT	130
§5. THU HỒI K_2SO_4 NHƯ SẢN PHẨM PHỤ CỦA SẢN XUẤT TỪ PHÈN ALUNIT	131

**Chương IV
PHÂN BÓN DẠNG LỎNG**

1. Amoni hidroxit (dung dịch NH_4OH)	133
2. Phân đậm trộn dạng lỏng	134
3. Phân đa nguyên tố dinh dưỡng - dung dịch amoni - poliphophat	135
4. Phân huyền phù	135

**Chương V
PHÂN TRỘN**

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH	140
---------------------------------	-----

NGUYỄN HOA TOÀN

PHÂN BÓN HÓA HỌC

Chịu trách nhiệm xuất bản: ĐỒNG KHẮC SỦNG

Biên tập: TS. NGUYỄN HUY TIẾN

Trình bày bìa: TRỊNH THÙY DƯƠNG

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội**

In 600 bản khổ 19 x 27cm, tại Nhà in Khoa học và Công nghệ.

Số đăng ký kế hoạch XB: 149 – 2011/CXB/160 - 11/KHKT, ngày 14/2/2011.

Quyết định XB số: 146/QĐXB – NXBKHKT, ký ngày 20/9/2011.

In xong và nộp lưu chiểu Quý IV năm 2011.